



Pro gradu -tutkielma
Geologian ja geofysiikan maisteriohjelma
Petrologian ja taloudellisen geologian opintosuunta

BETONIN ALKALIKIVIAINESREAKTIOIHIN VAIKUTTAVISTA TEKIJÖISTÄ

Tiina Ruoho

2020

Ohjaajat:
Dosentti Aku Heinonen ja Elina Lehtonen FT

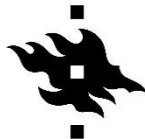
HELSINGIN YLIOPISTO
MATEMAATTIS-LUONNONTIETEELLINEN TIEDEKUNTA
GEOTIETEIDEN JA MAANTIETEEN OSASTO
GEOLOGIA

PL 64 (Gustaf Hällströmin katu 2)
00014 Helsingin yliopisto



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI
MATEMAATTIS-LUONNONTIETEELLINEN TIEDEKUNTA
MATEMATISK-NATURVETENSKAPLIGA FAKULTETEN
FACULTY OF SCIENCE

Tiedekunta – Fakultet – Faculty Matemaattis-luonnontieteellinen tiedekunta		Koulutusohjelma – Utbildningsprogram – Degree programme Geologian ja geofysiikan maisteriohjelma	
Opintosuunta – Studieinriktning – Study track Petrologian ja taloudellisen geologian opintosuunta			
Tekijä – Författare – Author Tiina Ruoho			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Betonin alkalikiviainesreaktioihin vaikuttavista tekijöistä			
Työn laji – Arbetets art – Level Pro gradu	Aika – Datum – Month and year 9/2020	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 69	
Tiivistelmä – Referat – Abstract <p>Alkalikiviainesreaktioiden aiheuttama rapautuminen on Suomessa nykyään tunnistettu betonin vaurioitumisprosessi. Alkalikiviainesreaktiot (AKR) ovat betonia vaurioittavia reaktioita, jotka tapahtuvat sementtipastan alkalihydroksidien (NaOH ja KOH) ja betonin kiviaineksen piidioksidin välillä. Alkalihydroksidit liuottavat piidioksidin kiderakenteen, jolloin piidioksidi hydroksyloituu piihapoksi. Hydroksyloittunut piidioksidi (eli piihappo) voi myös epäpuhtauksien läsnä ollessa muodostaa kovalenttisia sidoksia ja saostua piihappogeeliksi. Piihappogeelin laajeneminen johtaa betonin sisäisten jännitystilojen kasvamiseen, ja lopulta betonin halkeiluun.</p> <p>Betonissa käytettävän luonnonkiviaineksen reaktiivisuus muodostuu sen murtopinnan atomitason ominaisuuksista. Reaktiivisen mineraalin pinnan tasapainotila on epävakaa, ja kiderakenteessa on virheitä tai kiderakenne on puutteellinen. Käytännössä kaikki suomalaisen betonin kiviaineksenä käytettävät kivilajit ovat silikaattimineraalien heterogeenisiä seoksia, joiden pintojen ominaisuudet muodostuvat erilaisissa kivilajeja muodostavissa geologisissa prosesseissa. Hitaasti jäähtymällä kiteytyneet kivilajit ovat tasapainoisempia, kuin alhaisen asteen metamorfoituneet kivilajit.</p> <p>Laadukkaan betonin kiviaineksen luokittelu perustuu geologisiin ominaisuuksiin ja lujuusmäärittäisiin, mutta havaintojen perusteella laadukkaaksi luokiteltu kiviaines voi myös aiheuttaa alkalikiviainesreaktioita. Kosteudelle alttiiseen betonirakenteeseen on työn havaintojen perusteella suositeltavaa valita tasapainotilaltaan vakaata kiviainesta, käyttää matala-alkalista sementtiä ja lisäaineena lentotuhkaa, masuunikuonaa tai mikrosilikaa.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Alkalikiviainesreaktio, betoni, sementti, kiviaines, piidioksidi, kvartsi, kivien liukoisuus			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited HELDA – Helsingin yliopiston digitaalinen arkisto			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			



HELSINGIN YLIOPISTO
HELSINGFORS UNIVERSITET
UNIVERSITY OF HELSINKI
MATEMAATTIS-LUONNONTIETEELLINEN TIEDEKUNTA
MATEMATISK-NATURVETENSKAPLIGA FAKULTETEN
FACULTY OF SCIENCE

Tiedekunta – Fakultet – Faculty Faculty of Science		Koulutusohjelma – Utbildningsprogram – Degree programme Master's Programme in Geology and Geophysics	
Opintosuunta – Studierikting – Study track Petrology and Economic Geology			
Tekijä – Författare – Author Tiina Ruoho			
Työn nimi – Arbetets titel – Title Factors influencing alkali-aggregate reactions in concrete			
Työn laji – Arbetets art – Level Master's thesis	Aika – Datum – Month and year 9/2020	Sivumäärä – Sidoantal – Number of pages 69	
Tiivistelmä – Referat – Abstract <p>The weathering of concrete by alkali-aggregate reaction is a process of deterioration recognized also in concrete manufactured in Finland. Alkali-aggregate reactions (AAR) are deleterious reactions between the alkali hydroxides (NaOH and KOH) in cement paste and silicon dioxide in aggregate used in concrete. The alkali hydroxide in cement paste will dissolve the crystal structure of silicon dioxide, and the dissolved silicon dioxide hydroxylates to orthosilicic acid. In the presence of impurities, the orthosilicic acid can form covalent bonds and coagulate to form silica gel. The expansion caused by swelling of highly hygroscopic silica gel will lead to excess of yield stress and thus deleterious cracking of concrete.</p> <p>The atomic features of fracture surfaces in natural aggregates will determine their reactivity in concrete. The surface in reactive mineral has unstable equilibrium and has crystallographic defects or insufficient crystal structure. Practically all natural aggregates used in Finnish concrete are heterogeneous mixtures of silicate minerals. The surface features of silicate minerals are composed in various rock forming geological processes. Rocks that are crystallized by slow cooling have more stable equilibrium than rocks that have undergone a low metamorphosis.</p> <p>The geological features and strength measurements are the base of good quality natural aggregate ratings. On the grounds of observations, even the high quality aggregates can cause deleterious alkali-aggregate reactions. It is recommendable to use aggregates that have stable equilibrium state, a low alkalinity cement and additives such as fly ash, blast-furnace slag or silica fume to concrete structures exposed to moisture.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Alkali-aggregate reaction, concrete, silica, silicon dioxide, quartz, solubility of rocks			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited HELDA – Digital Repository of the University of Helsinki			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information			

SISÄLLYSLUETTELO

1. JOHDANTO	4
2. TERMISTÖ.....	13
3. BETONIN VALMISTUS	16
3.1 Betoni materiaalina	16
3.2 Sementti.....	17
3.2.1 Portlandsementin koostumus	18
3.2.2 Sementin valmistus	19
3.2.3 Portlandsementin hydrataatio	21
3.3 Betonin runkoaines	25
4. ALKALIKIVIAINESREAKTIO	27
4.1 Reaktion tutkimus	27
4.2 Piidioksidin liukeneminen	28
4.3 Piihappogeelin muodostuminen	37
4.4 Betonin laajeneminen ja halkeilu.....	39
4.5 Mikrosilika	42
5. RUNKOAINEKSEN LAATUUN VAIKUTTAVISTA GEOLOGISISTA PROSESSEISTA.....	43
5.1 Kivilajien muodostuminen	43
5.1.1 Magmakivet.....	44
5.1.2 Metamorfiset kivet	48
5.1.3 Sedimenttikivet	50
5.2 Kivien reaktiivisuuden muodostuminen	51
5.3 Kidevirheet	52
6. KESKUSTELU	53
6.1 Suomalaisen kiviaineksen yleispiirteet	53
6.1.1 Luonnonsora	55
6.1.2 Kalliomurske	56
6.2 Reaktiivisen kiviaineksen tutkimus	57
6.2.1 Pessimaalinen määrä kiviainesta	59
6.3 Sementtipastan alkalisuus	60
7. JOHTOPÄÄTÖKSET	62
8. KIITOKSET	64
9. VIITTEET	64

1. JOHDANTO

Betoni on maailman suosituin rakennusmateriaali sen edullisen hinnan, hyvän lujuuden ja kestävyys sekä monikäyttöisyyden vuoksi. Maailman suurimmat ja merkittävimmät rakennelmat on valmistettu betonista, kuten Kolmen rotkon pato Kiinassa (Kuva 1), tulvaporakennelma Oosterscheldekering Alankomaissa ja pilvenpiirtäjä Burj Khalifa Arabiemiraateissa. Suomessa käytetään vuosittain noin viisi miljoonaa kuutiometriä betonia, ja sementtiteollisuuden hiilidioksidipäästöt ovat noin miljoona tonnia vuodessa (Betoniteollisuus ry N.d.). Rakentaminen kuluttaa merkittävästi luonnonvaroja ja aiheuttaa ympäristökuormitusta. Ympäristökuormaa aiheutuu rakennuksen koko elinkaaren ajalta, jolloin vaikutukset ulottuvat pitkälle tulevaisuuteen. Rakentamalla kestävä, pitkäikäistä betonirakennuskantaa voidaan tehdä suurempi vaikutus hiilidioksidipäästöjen ja ympäristökuormituksen vähentämiseen kuin betonia korvaavien materiaalien kehittämisellä (Mehta 2009).



Kuva 1. Kolmen rotkon pato sijaitsee Kiinassa, ja on maailman suurimman vesivoimalan patorakenne. Padon leveys on 2,3km ja korkeus 181 m. Kuva © Flickr, Marshall Segal 2008/CC BY-NC-ND 2.0

Betonirakenteiden käyttöikään voidaan vaikuttaa laadukkailla rakennusmateriaaleilla, huolellisella suunnittelulla ja yksityiskohtaisella toteutuksella. Pitkäikäinen rakennus on suunniteltu muuntojoustavaksi, energiatehokkaaksi ja ympäristöönsä sopivaksi (Helsingin kaupungin rakennusvirasto 2009). Suomessa uuden betonirakennuksen suunnittelijalta vaaditaan käyttöikäsuunnittelua, missä rakenteen ympäristöolosuhteiden määrittelemä rasitusluokka ja suunniteltu käyttöikä vaikuttavat käytettävän betonin laatuparametreihin (Ympäristöministeriö 2019). Suunniteltavan rakennuksen primääriset kantavat rakenteet, perustukset ja runko, suunnitellaan kestäämään kaksinkertainen aika rakennuksen käyttöikään nähden. Rakennuksen käyttöikäsuunnitteluun kuuluu myös kunnossapitosuunnitelman laatiminen, jonka noudattaminen vaikuttaa huomattavasti rakennuksen elinkaaren pituuteen.

Betonirakenteen vaurioituminen ennen suunnitellun käyttöiän päättymistä johtuu suunnittelun epäonnistumisesta, rakennusvirheestä, huollon laiminlyönnistä tai riskirakenteesta (Ympäristöministeriö 2016). Riskirakenteella tarkoitetaan rakenneratkaisua, joka on rakentamisajankohtana täyttänyt vaadittavat rakennustapamääräykset, mutta on jälkikäteen tunnistettu vaurioalttiiksi rakenteeksi. Yleensä riskirakenteiden suunnittelussa ei ole huomioitu kosteuden kulkeutumista rakennusmateriaalissa kapillaarisesti, jolloin vauriot liittyvät yleisesti kosteudenhallintaan. Riskirakenteita on tunnistettu varsinkin 1960–1980-lukujen rakennuskannassa (Ympäristöministeriö 2016).

Riskirakenteet eivät ole kuitenkaan jääneet menneisyyteen. Esimerkiksi rakennusvaiheessa maanvaraisten betonilattioiden riittävän alhaisen kosteusprosentin määrittäminen porareikämenetelmällä ei ole luotettavaa, eikä betonin suhteelliselle kosteudelle määritellyille raja-arvoille löydy tieteellisiä perusteita (Merikallio 2009). Liian kostean betonin päälle asennetut lattianpäällystemateriaalit ja niiden kiinnittämisessä käytettävät liimat aiheuttavat sisäilma- ja kosteusongelmia, ja nämä ongelmat ovat lisääntyneet 2000-luvulla (Merikallio 2009).

Betonin valmistuksessa tärkein kestävyysvaikuttava laatuparametri on vesi-sementtisuhde, jolla tarkoitetaan betonin sisältämän vesimäärän ja sementin painon suhdetta. Mitä enemmän sementtiä suhteessa vesimäärään (alhainen vesi-sementtisuhde), sitä tiiviimpi rakenne ja parempi puristuslujuus saavutetaan (Mamlouk ja Zaniewski 2011). Liian alhainen vesi-sementtisuhde johtaa kuitenkin jäykkään massaan, jolloin betonia ei voida tiivistää tarpeeksi, ja sen lujuus heikkenee merkittävästi. Runkoaineksen

raekokojakaumalla ja koostumuksella voidaan vaikuttaa betonin lujuuteen (Mamlouk ja Zaniewski 2011), mutta betonin runkoaines pyritään yleensä toimittamaan betonitehtaalte mahdollisimman läheltä, sillä kuljetuskustannukset vaikuttavat betonin kokonaishintaan.

Kutistuminen on betonille ominainen prosessi ja se aiheuttaa betonissa halkeilua (Komonen 2010). Betoniin voi syntyä rakenteellisia halkeamia myös esimerkiksi liikenteestä aiheutuvan tärinän tai rakennuksen perusteiden painumisen vuoksi. Lisäksi betonin rapautumisprosessit voivat aiheuttaa halkeilua. Betonin halkeilu voi myös rajoittua pelkästään betonin sisäosiin tai ulkopintaan.

Betonia rapauttavat prosessit voivat olla kemiallisia tai fysikaalisia. Betonin rapautumisesta aiheutuva halkeilu voi vaikuttaa heikentävästi betonin vetolujuuteen ja heikentää rakenteiden kannattavuutta. Yleisiä betonia rapauttavia prosesseja ovat mm. raudoitteiden korroosio, pakkasrapautuminen, viivästynyt ettringiitin muodostuminen, alkalikiviainesreaktio ja kosteusrasituksen aiheuttama betonin liukeneminen (Hobbs 2001). Betonissa voi olla käynnissä useampi rapautumisprosessi samaan aikaan.

Betonin raudoitteiden korroosio voi käynnistyä kloridirasituksen tai yleisemmin betonin karbonatisoitumisen aiheuttaman betonin alkalisuuden laskun vuoksi. Karbonatisoitumattomassa betonissa terästen ympärille muodostuu ohut oksidikalvo, joka suojaa korroosiolta. Teräskorroosiossa syntyvät korroosiotuotteet ovat tilavuudeltaan suurempia kuin alkuperäinen materiaali, ja tilavuuden muutos johtaa betonin halkeiluun (Hobbs 2001). Teräskorroosiossa tapahtuva raudoituksen liukeneminen johtaa myös raudoitteiden poikkileikkausalan pienenemiseen (Hobbs 2001).

Pakkasrapautuminen on Suomessa huomattava betonirakenteen ulkokuorta rapauttava vauriomekanismi. Mikäli betonin huokosissa on vettä, joka jäätyessään laajenee, voi kumuloituva painelaajeneminen johtaa betonin halkeiluun. Rakoilua voi muodostua betonirakenteeseen pintaa vasten kohtisuoraan suuntaan tai pinnan suunnan mukaisesti, ja rapautumisen edetessä vaurioituminen voimistuu. Pakkasrapautuminen heikentää rakenteen veto- ja puristuslujuutta, ja voi heikentää rakenteen kantavuutta (Hobbs 2001). Pakkasrapautuminen on Suomessa yleisintä rakennuksen ulkokuoren etelä- ja länsisivuilla, sillä ne altistuvat eniten viistosateelle vallitsevien tuulensuuntien vuoksi (Lahdensivu 2010). Pakkasrapautumista voidaan ehkäistä betonin lisähuokostuksella.

Viivästynyt ettringiitin muodostuminen johtuu betonin liiallisesta lämpökäsittelystä kovettumisvaiheessa (Taylor et al. 2001). Tällaisen betonin altistuessa kosteudelle sen sideaineessa alkaa muodostua betonin kovettumisen jälkeen synteettistä (mineraali ei ole muodostunut geologisessa prosessissa) ettringiittiä (vesipitoinen kalsiumalumiinisulfaatti $\text{Ca}_6[\text{Al}(\text{OH})_6]_2 \cdot (\text{SO}_4)_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), joka aiheuttaa tilavuuden kasvua ja halkeilua (Taylor et al. 2001). Viivästynyt ettringiitin muodostumisreaktio on vielä huonosti tunnettu.

Alkalikiviainesreaktiot (AKR) ovat liukenemisreaktioita, jotka tapahtuvat betonin runkoaineena käytetyn kiviaineksen mineraalien ja kovettuneen sementtipastan huokosveden sisältämien alkalihydroksidien, natriumhydroksidin (NaOH) ja kaliumhydroksidin (KOH) välillä hyvin emäksisessä liuoksessa ($\text{pH} > 12$). Reaktion muodostuminen edellyttää betonin huomattavaa kosteusrasitusta. Reaktioiden lopputuotteina muodostuvien alkalipitoisten piihappogeelien $[(\text{SiO}_2) \cdot (\text{Na}_2\text{O})_k \cdot (\text{CaO})_c \cdot (\text{H}_2\text{O})_x]$ (Vayghan et al. 2016)] molaariset tilavuudet ovat

suuremmat kuin lähtöaineiden (Ichikawa ja Miura 2007), mikä aiheuttaa betonissa halkeilua (Kuva 2) ja johtaa pahimmassa tapauksessa rakenteen kantavuuden merkittävään heikkenemiseen ja ennenaikaiseen purkamiseen.



Kuva 2. Alkalikiviainesreaktion aiheuttamaa halkeilua betoniratapölkkyssä. Kuva : Falk Arnhold, Flickr /CC BY-SA 4.0 Kuvaa rajattu alkuperäisestä.

Alkalikiviainesreaktioita on tunnistettu kolme erilaista niihin liittyvien kiviaineslaatuojen mukaan: alkalipiidioksidireaktio (kutsutaan myös alkalisilikareaktioksi), alkalisilikaattireaktio ja alkalikarbonaattireaktio. Alkalikiviainesreaktioiden jakaminen kolmeen tyyppiin on kuitenkin kyseenalaistettu useassa lähteessä (mm. Grattan-Bellew et al. 2010, Katayama 2010), joissa on arvioitu kyseessä olevan alkalipiidioksidireaktion eri muotoja. Alkalikarbonaattireaktiota on havaittu betonissa, missä kiviaineksena on käytetty dolomiittia tai dolomiittista kalkkikiveä (Katayama 2010), eikä sitä toistaiseksi ole havaittu suomalaisessa betonissa, ja siksi alkalikarbonaattireaktiota ei käsitellä tässä työssä. Tutkimuskirjallisuudessa reaktioista käytetään usein niiden lyhenteitä. Reaktioiden nimet ja lyhenteet on esitetty Taulukossa 1.

Taulukko 1. Alkalikiviainesreaktioiden muotojen nimet ja lyhenteet.

Reaktion nimi suomeksi	Lyhenne	Reaktion nimi englanniksi	Lyhenne
Alkalikiviainesreaktio	AKR	Alkali-aggregate reaction	AAR
Alkaliipidioksidireaktio	ASR	Alkali-silica reaction	ASR
Alkalisilikaattireaktio	ASiR	Alkali-silicate reaction	ASiR
Alkalikarbonaattireaktio	ACR	Alkali-carbonate reaction	ACR

Alkalikiviainesreaktion, pakkasrapautumisen ja viivästyneen ettringiitin muodostumisen erottaminen toisistaan vaatii lähes aina ohuthietutkimuksia laboratoriossa (Hobbs 2001). Vauriomekanismit voivat myös muodostua betoniin samanaikaisesti tai voimistaa toisiaan (Hobbs 2001). Alkalikiviainesreaktiota käsitellään tarkemmin luvussa 4.

Alkalikiviainesreaktioiden aiheuttamia vaurioita on havaittu globaalisti kosteudelle alttiina olevissa betonirakenteissa, kuten padoissa, silloissa ja voimalaitoksissa. Japanissa alkalikiviainesreaktioita on havaittu Ikatan ydinvoimalassa turbiinin generaattorin perustuksissa (Takakura et al. 2005). Pohjois-Amerikassa on havaittu alkalikiviainesreaktioita kahdessa ydinvoimalaitoksessa: Kanadassa nyt jo suljetussa Gentilly 2-ydinvoimalassa (Chénier et al. 2012) ja Yhdysvalloissa Seabrookin ydinvoimalassa (Saouma ja Hariri-Ardebili 2014). Seabrookin ydinvoimalan betonirakenteissa havaittiin vaurioitumista jopa käytetyn ydinpolttoaineen jäähdytysaltaassa. Yhdysvaltain ydinsäätelykomissio arvioi AKR:n vaikuttavan voimalan betonin laatuvaatimuksiin, ja näin voimalan toimivan vastoin sen lupaehtoja.

Ydinvoimalan operaattorin huolimaton suhtautuminen AKR:oon viivästytti toiminnan jatkoluvan myöntämistä kymmenellä vuodella (United States Nuclear Regulatory Commission 2018).

Suomessa alkalikiviainesreaktioita on raportoitu ensimmäisen kerran vuonna 1994 rautateiden betoniratapölkyissä (Shayan ja Quick 1994). Vuonna 2011 Liikenneviraston (nyk. Väylävirasto) rahoittama ja VTT Expert Services Oy:n (nyk. Eurofins Expert Services) toteuttamassa tutkimuksessa löydettiin 56 AKR:sta johtuvaa vauriotapausta, tyypillisimmin silloissa ja julkisivuissa (Pyy et al. 2012a). Tampereen teknillinen yliopisto on havainnut Etelä-Suomen silloissa alkalikiviainesreaktion esiintymisen olevan yleisintä 1970-luvulla rakennetuissa silloissa (Lahdensivu ja Husaini 2015). Alkalikiviainesreaktioita on havaittu myös uimahalleissa, joissa altaiden vedeneristämättömyys ja allasveden korkea lämpötila ovat johtaneet alkalikiviainesreaktioiden muodostumiseen allasrakenteissa (Lahdensivu ja Aromaa 2014, Harju 2017).

Alkalikiviainesreaktioiden muodostumisen mekanismeja ei ole vielä yksiselitteisesti tunnistettu (Rajabipour et al. 2015). Epävarmaa on myös reaktioon liittyvän halkeilun mekanismi (Ichikawa ja Miura 2007). Vielä 2000-luvulla suomalainen rakennusteollisuus on määritellyt kotimaisen betonirakennuskannan immuuniksi alkalikiviainesreaktioille, vaikka useampia tapauksia oli jo raportoitu erilaisissa rakenteissa (Pyy et al. 2012a). Kirjoitushetkellä Suomi on ainoa maa, missä reaktiota on havaittu, mutta kansallista ohjeistusta ja lainsäädäntöä alkalikiviainesreaktion estämiseksi ei ole vielä asetettu (Lindgård et al. 2018).

Suomessa alkalikiviainesreaktion todennäköisyyttä betonia rapauttavana mekanismina on pidetty pienenä, johtuen viileästä ilmastosta ja pääosin reagoimattomista kivilajeista (esim. graniitti) muodostuvasta kallioperästä (Lahdensivu et al. 2018). Tämän vuoksi alkalikiviainesreaktion käsittely on voinut puuttua betoni- ja rakennusalan koulutuksista, jolloin suunnittelijat ja tutkijat eivät ole välttämättä osanneet etsiä niiden merkkejä kuntoselvityksissä tai huomioda niiden muodostumisen mahdollisuutta suunnitteluvaiheessa (Pyy et al. 2012b). Ilmastomuutoksen vaikutuksesta Suomen keskilämpötilat ovat nousussa (Ruosteenoja et al. 2016) ja myös alkalikiviainesreaktioita hidastavat olosuhteet (kylmä ja kuiva ilmasto) heikkenevät, jolloin reaktionopeus voi kasvaa. Mallinnusten perusteella lämpötila kohoaa etenkin talvella, vuotuinen sademäärä lisääntyy ja sateet tulevat yhä useammin vetenä (Jylhä et al. 2012). Jotta betonirakenteiden altistumista alkalikiviainesreaktioille voidaan vähentää ja lieventää betonin vaurioitumista reaktion myötä, on ymmärrettävä paremmin, mitä reaktiossa tapahtuu fysikaalisesti ja kemiallisesti.

Tämän tutkielman tarkoitus on tarkastella Suomessa valmistetun betonin alttiutta alkalikiviainesreaktioille ja selvittää reaktioihin vaikuttavia muuttujia. Työ yhdistää ajankohtaista tutkimustietoa alkalikiviainesreaktiosta, piidioksidin liukoisuudesta piihapoksi ja sementin lisäaineiden mahdollisesta vaikutuksesta alkalikiviainesreaktioiden reaktionopeuteen. Työn tavoite on koostaa yhteen ja tulkita aiempien tutkimusten tuloksia ja rakentaa niihin perustuva kokonaiskuva asiakokonaisuudesta. Työn keskusteluosuudessa tarkastellaan suomalaisen betonin kiviaineksen, luonnonsoran ja kalliomurskeen mineraalikoostumusta ja reaktiivisuutta.

2. TERMISTÖ

Tässä kappaleessa käydään läpi tutkielman kannalta keskeisintä betoniteollisuuden, rakennusfysiikan ja geologian terminologiaa. Kirjallisuudessa terminologian käyttö ei ole aina yksiselitteistä tai yksikäsitteistä: useista eri asioista voidaan puhua samalla termillä, tai yhdestä asiasta voidaan puhua useilla eri termeillä.

Betoni on komposiittimateriaali, jota käytetään rakentamisessa keinotekoisena kivenä. Betoni valmistetaan yksinkertaisimmillaan sekoittamalla runkoainesta, sementtiä ja vettä. Nykyään betonin valmistuksessa käytetään näiden lisäksi erilaisia lisä- ja seosaineita.

Sementti on betonin hydraulinen **sideaine**. Sementin valmistuksessa pääraaka-aine on kalkkikivi, joka jauhetaan muiden raaka-aineiden kanssa hienoksi, ja poltetaan kiertoilmauunissa klinkkeriksi. Klinkkeri jauhetaan hienoksi, pulverimaiseksi sementiksi.

Runkoaines muodostaa betonin tilavuudesta noin 60–75 % (Mamlouk ja Zaniewski 2011) ja se koostuu hienorakeisesta ja karkearakeisesta runkoaineksesta. Runkoaineen kiintotiheys (kuivan massan suhde sen tilavuuteen) vaikuttaa rakenteen kokonaispainoon. Tyypillisesti kalliomurskeen kiintotiheys on noin 2670 kg/m^3 mineraalikoostumuksesta riippuen, siinä missä raskasbetonin runkoaineen kiintotiheys voi olla 5000 kg/m^3 (LKAB Minerals N.d.)

Kiviaines on betonin runkoaineeksena käytettävä luonnosta saatava materiaali, joka voi olla esimerkiksi hiekkaa, soraa tai kalliomursketta. Tällä hetkellä suurin osa betonissa käytettävästä runkoaineesta on kiviainesta.

Sementtipasta on veden ja sementin muodostama huokoinen seos, joka hydratoitumisen edetessä kovettuu plastisesta kiinteäksi.

Silika (engl. *silica*) on piin (Si) ja hapen (O) yhdiste eli **piidioksidi**, jonka kemiallinen kaava on SiO_2 . Piidioksidia voi luonnossa esiintyä useana polymorfina, joista yleisin maanpinnan olosuhteissa on trigoninen α -kvartsi.

Pii (engl. *silicon*) maapallon toiseksi yleisin alkuaine (Si) hapen jälkeen. Pii esiintyy yleisimmin piidioksidina (SiO_2) tai silikaattina (SiO_4). Pii on merkittävä alkuaine lähes kaikissa kivissä, poikkeuksena pääasiallisesti puhdas kalkkikivi ja evaporiitit.

Piihappogeeli (engl. *silica gel*) Alkalikiviainesreaktiossa muodostuvaa alkalista geeliä, jolla on vaihteleva koostumus.

Mikrosilika (engl. *silica fume*) on betonin lisäaineena käytettävää amorfista piidioksidia. Mikrosilika on ultrahienoa (150 nm) piiraudan valmistuksen sivutuotetta.

Silikaattimineraalit eli **silikaatit** (engl. *silicates* tai *silicate minerals*) ovat mineraaliluokka, jotka kemiallisesti koostuvat piin (Si) ja hapen (O) yhdisteistä ja yhdestä tai useammasta metallista. Silikaattien kiderakenne muodostuu piin (Si) ja hapen (O)

atomien muodostamista SiO_4 -tetraedreistä missä tetraedrin keskipisteenä olevaa piiatomia ympäröi neljä happiatomia.

Kvartsi (α -kvartsi) on hohkasiliikaatti- (Gaines et al. 1997) tai oksidimineraali (Strunz ja Nickel 2001), joka on kemialliselta koostumukseltaan piidioksidia (SiO_2). Kvartsin SiO_4 -tetraedrit muodostavat kiderakenteen, jossa kaikki happiatomit ovat yhteisiä ympäröivien SiO_4 -tetraedrien kanssa.

Alkalikiviainesreaktio (engl. *alkali-aggregate reaction*) on betonia rapauttava kemiallinen reaktio, missä betonin kiviaines reagoi sementtipastan huokosveden alkalihydroksidien, natriumhydroksidin (NaOH) ja kaliumhydroksidin (KOH) kanssa hyvin emäksisessä liuoksessa ($\text{pH} > 12$). Alkalikiviainesreaktio jaetaan kolmeen tunnistettuun muotoon: alkalipiidioksidireaktio, alkalisiliikaattireaktio ja alkalikarbonaattireaktio.

Alkalipiidioksidireaktio, myös **alkalisilikareaktio** (engl. *alkali-silica reaction*) on ensimmäinen tunnistettu alkalikiviainesreaktion reaktimuoto. Reaktiivisena kiviaineena pidetään mikrokiteistä kvartsia ja kvartsisaostumia. Reaktiotuotteena muodostuu hygroskooppista piihappogeeliä, joka aiheuttaa betonissa tilavuuden laajenemisen johdosta sisäisiä jännityksiä ja halkeilua.

Alkalisiliikaattireaktio (engl. *alkali-silicate reaction*) on reaktimuodoista vähiten tutkittu. Reaktio muodostuu hitaasti, ja reaktiivisena kiviaineena kuvaillaan olevan piidioksidin ja siliikaattimineraalien sekafaasi (Pyy et al. 2012a). Alkalisiliikaattireaktio sekoitetaan myös usein alkalipiidioksidireaktion kanssa terminologisesti, ja toistaiseksi

on epäselvää tapahtuvatko reaktiot samanaikaisesti vai onko kyseessä vain yksi reaktio, jonka nopeus ja rajoittavat tekijät vaihtelevat.

Alkalikarbonaattireaktio (engl. *alkali-carbonate reaction*) on AKR reaktiomuodoista harvinaisin ja edelleen huonosti ymmärretty. Aikaisemmin alkalikarbonaattireaktio ymmärrettiin tapahtuvan alkalien ja savipitoisten kalkkikivien reaktiossa (Swenson ja Gillot 1964). Tällä hetkellä uusin tutkimustieto esittää reaktion olevan yhdistelmä sekä alkalipiidioksidireaktiota että dolomiitin hajoamista (Grattan-Bellew et al. 2010, Katayama 2010). Reaktio on nopea ja sen aiheuttama halkeilu on voimakasta.

3. BETONIN VALMISTUS

3.1 Betoni materiaalina

Suomessa betoni valmistetaan pääasiassa betoniasemilla valvotuissa tuotantoprosesseissa. Betonia valmistetaan useaan käyttötarkoitukseen, ja jokaiselle betonilaadulle on oma valmistusreseptinsä. Vaativien rakenteiden työmailla on nimetty betonityönjohtaja, sillä betonirakenteen lujuuteen vaikuttavat valmistusprosessin ja kuljetuksen lisäksi myös betonoinnin toteutus ja jälkihoito.

Betonin valmistuksessa noudatetaan standardisoituja vaatimuksia (Suomen Standardoimisliitto SFS ry N.d.). EN-standardit laaditaan eurooppalaisessa standardisoimisjärjestössä CENissä (European Committee for Standardization), Suomessa ne ovat saatavilla Suomen Standardoimisliitto SFS ry:n kansallisiksi

standardeiksi vahvistettuina julkaisuina (SFS-EN) ja kansallisina soveltamisstandardeina (SFS). Betonirakentamiselle asetettu SFS-EN 206 on eurooppalainen standardi, joka määrittelee muun muassa vaatimukset betonin koostumukselle ja valmistusaineille, betonimassan ja kovettuneen betonin ominaisuuksille ja laadunvalvontamenettelyille. Standardi SFS 7022 on kansallinen, Suomea koskeva soveltamisstandardi, joka täydentää suomalaisten olosuhteiden soveltamista eurooppalaiseen betonistandardiin. SFS 7022 sisältää esimerkiksi vaatimukset betonin koostumukselle ja kovettuneen betonin ominaisuuksille ympäristön rasisluokkien mukaan. Koostumusvaatimuksissa määritellään betonin käyttökohteen rasisluokan mukaan vaadittava vähimmäislujusluokka, vesi-sementtisuhde ja vähimmäissementtimäärä (kg/m^3).

Betonin valmistuksessa käytettävää kiviainesta määrittelee SFS-EN 12620 + A1 Betonikiviainekset -tuotestandardi ja sen kansallinen, täydentävä soveltamisstandardi SFS 7003. Standardi määrittelee vaatimukset betonin kiviaineksen fysikaalisille, geometrisille, mekaanisille ja kemiallisille ominaisuuksille, sekä vaatimukset laadunvalvonnalle ja testaukselle (Suomen Standardoimisliitto SFS ry N.d.).

3.2 Sementti

Sementti on maailman käytetyin sidosaine (Finnsementti N.d.). Portlandsementti on yleisin sementtityyppi, portlandsementin valmistuksen ensimmäinen patentti on myönnetty Englannissa jo vuonna 1824. Tässä työssä sementillä tarkoitetaan yleisesti portlandsementtiä. Sitä käytetään betonin lisäksi myös erilaisissa laasteissa, tasoitteissa ja maan stabilointiin. Sementtiä valmistetaan kahdella menetelmällä, kuiva- ja märkämenetelmällä. Märkämenetelmä on näistä varhaisempi, ja Euroopassa sen on

nykyään lähes kokonaan korvannut kuivavalmistusmenetelmä. Märkämenetelmä vaatii suuremman polttouunin ja enemmän polttoainetta, jolloin sementin valmistus on kalliimpaa, mutta tuotantolaitoksen perustuskustannukset ovat pienemmät. Märkämenetelmän etuna on raaka-aineiden sekoitusprosessin luonteesta johtuva homogeenisempi lopputuote. Kuivavalmistusmenetelmässä tuotantolaitoksen perustuskustannukset ovat suuremmat, menetelmällä on alhaisemmat polttoainekustannukset ja pienemmät päästöt, mutta sementin laatu ei ole yhtä homogeenistä raaka-aineiden sekoitusprosessin hankaluudesta johtuen.

Suomen ensimmäinen sementtitehdas on aloittanut toimintansa Paraisilla 1914, Lappeenrannassa sementtitehdas aloitti toimintansa 1938. Molemmilla sementtitehtailla valmistettiin sementtiä märkävalmistusmenetelmällä. Ensimmäinen kuivavalmistusmenetelmää käyttävä kuivauuni on asennettu Lappeenrannan sementtitehtaalalle 1967, Paraisilla kuivavalmistusmenetelmä otettiin käyttöön vasta 1970-luvun alussa (Finnsementti N.d.).

3.2.1 Portlandsementin koostumus

Sementin valmistuksessa pääraaka-aine on kalkkikivi, joka on muodostunut vedessä saostuneesta kalsiumkarbonaatista (CaCO_3). Kalkkikiven lisäksi sementin valmistukseen tarvitaan muita komponentteja kuten piidioksidia (SiO_2), alumiinioksidia (Al_2O_3) ja rautaoksidia (Fe_2O_3). Sementtikemiassa kemialliset kaavat esitetään yleensä oksideiksi laskettuna vallitsevan perinteisen käytännön mukaisesti. Näitä kalkkikiven lisäksi tarvittavia komponentteja saadaan seokseen mineraaleina kalkkikivilouhoksen sivukivistä ja teollisuuden sivutuotteina. Suomessa yleisimmin käytetyn

portlandsementtiklinkkerin kemiallinen koostumus on esitetty Taulukossa 2 molekyylien määrasuhteena (Virola ja Raivio 2000).

Taulukko 2. Portlandsementin kemiallinen koostumus (Virola ja Raivio 2000).

Yhdiste (oksidi)	Kemiallinen kaava	Sementtikemiallinen lyhenne	Prosenttiosuus
Kalsiumoksidi	CaO	C	67 %
Piidioksidi	SiO ₂	S	22 %
Alumiinioksidi	Al ₂ O ₃	A	5 %
Rautaoksidi	Fe ₂ O ₃	F	3 %
Muut komponentit			3 %

3.2.2 Sementin valmistus

Sementin pääraaka-aine kalkkikivi louhitaan yleensä sementtitehtaan läheisyydestä, murskataan avolouhoksessa, ja kuljetetaan sementtitehtaalalle. Sementtitehtaalalla raaka-aine lajitellaan sen kemiallisen koostumuksen mukaan ja syötetään raakamylyyn halutussa suhteessa. Raakamylyssä raaka-aine jauhetaan hienoksi raakajauheeksi, ja sekoitetaan homogenisointisiiloissa uunijauheeksi. Lajittelun ja homogenisoinnin tarve riippuu lähtöaineksen kemiallisesta koostumuksesta. Louhitun kiviaineksen koostumus voi vaihdella suuresti mutta sementin koostumuksen tulee olla tasalaatuista. Homogenisoinnin tarkoitus on tuottaa mahdollisimman tasalaatuista uunijauhetta (Alsop et al. 2001).



Kuva 3. Kiertouuni Finnsementin Paraisten sementitehtaalla. Kuva © Finnsementti Oy

Uunijauhe esilämmitetään sykloneissa, ja syötetään kiertouuniin. Kiertouuni (Kuva 3) on noin 100 m pitkä ja sitä lämmitetään fossiilisilla polttoaineilla (kivihiili ja petrokoksi) (Finnsementti N.d.). Kiertouunin alkuvaiheessa uunijauhe kuumenee 900 °C:een lämpötilaan, missä tapahtuu kalsiumkarbonaatin (CaCO_3) kalsinoituminen eli hajoaminen kalsiumoksidiksi (CaO) ja hiilidioksidiksi (CO_2) (Alsop et al. 2001). Kiertouunissa lämpötilan saavuttaessa n. 1400 °C:tta, uunijauheen yhdisteet reagoivat kalsiumoksidin kanssa ja sintrautuvat sementtiklinkkeriksi. Sementtiklinkkeri sisältää

synteettisiä sementtimineraaleja, kalsiumsilikaatteja (aliitti ja beliitti) ja kalsiumaluminaatteja (aluminaatti ja ferriitti) (Virola ja Raivio 2000). Muodostuneet synteettiset sementtimineraalit on esitetty taulukossa 3. Klinkkeri jäähdytetään nopeasti ja valmis sementtiklinkkeri on koostumukseltaan rakeista. Jäähdytynyt sementtiklinkkeri ja mahdolliset sementin lisäaineet jauhetaan sementtimyllyssä sementiksi. Lisäaineilla voidaan muokata betonin ominaisuuksia käyttökohteen vaatimusten mukaan (Alsop et al. 2001).

Lisäaineena sementtiin lisätään esimerkiksi vesipitoista kalsiumsulfaattia (dihydraatti kipsi $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hemihydraatti $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ tai anhydriitti CaSO_4) säättämään sementin sitoutumisaikaa sekä masuunikuonaa tai mikrosilikaa (eli hyvin hienorakeista piidioksidia, SiO_2) parantamaan tiiviyttä (Virola ja Raivio 2000). Jauhatuksen yhteydessä klinkkerin sekaan lisätään myös rautasulfaattia (FeSO_4) pelkistämään sementissä esiintyvää pientä määrää kuudenarvoista kromia (kromi VI) (Turvallisuus- ja kemikaalivirasto 2020).

3.2.3 Portlandsementin hydrataatio

Hydrataatio on additio- eli liittymisreaktio, missä molekyyliin liittyy atomi. Sementin hydrataatiossa synteettiset sementtimineraalit reagoivat veden kanssa. Tuore sementtipasta (nk. sementtiliima) on aluksi plastista, mutta reaktion edetessä sementtipasta sitoutuu ja kovettuu. Sitoutuminen tarkoittaa sementtipastan plastisuuden pienenemistä (Virola ja Raivio 2000). Sementtipastan kovettumisella tarkoitetaan lujuuden kehittymistä hydrataation edetessä. Kovettunut sementtipasta (nk. sementtikivi) ei liukene veteen, ja sementtipasta kovettuu myös vedessä (Virola ja Raivio 2000).

Portlandsementin hydrataatioreaktiot etenevät sementtipastassa peräkkäin, mutta ne voivat tapahtua myös samanaikaisesti (Virola ja Raivio 2000). Sementtiklinkkerin faasien ominaisuudet vaikuttavat hydrataatioreaktioiden nopeuteen ja betonin lujuuskehitykseen. Reaktioiden eteneminen on toisistaan riippuvaista, ja reaktiot voivat jatkua jopa vuosia (Virola ja Raivio 2000).

Kovettuneen betonin lujuus muodostuu sementin hydraattifaasien muodostamasta jatkuvasta kolmiulotteisesta verkosta (Virola ja Raivio 2000). Betonin lujuuden määrittelevät sementin koostumus ja hienous, jälkihoitolämpötila, hydrataatioaika ja betonin valmistuksessa käytettävän sementin ja veden määräsuhte (vesi-sementtisuhte). Betonin lämpötila vaikuttaa sen lujuudenkehitykseen, kylmän betonin lujuuskehitys on hidasta mutta liian suuri sementin reaktiolämpötila alentaa betonin lujuutta (Finnsementti N.d). Suurin osa sementin ja veden välisistä hydrataatioreaktioista tapahtuu reaktioiden alkamisen jälkeen ensimmäisten kuukausien aikana, mutta reaktioita tapahtuu niin kauan, kun reagoimatonta sementtiä ja reaktioon käytettävää vettä on jäljellä. Hydratoitunut sementtipasta on huokoista materiaalia, jonka kiinteä matriisi on sekä amorfisten että kiteisten hydrataatiotuotteiden seos. Hydrataation päätuote on pääasiallisesti amorfista kalsiumsilikaattihydraatti-faasia C-S-H $[(\text{CaO})_x \cdot (\text{SiO}_2) \cdot (\text{H}_2\text{O})_y]$ (Virola ja Raivio 2000). Sementin ja veden väliset hydrataatioreaktiot ovat kompleksisia prosesseja, ja niiden tutkimuksessa on edelleen epäselvyyksiä erityisesti aikaisen vaiheen reaktiomekanismeihin liittyen (Kurdowski 2014).

Taulukko 3. Synteettiset sementtimineraalit ja niiden lyhenteet

Klinkkerimineraali	Faasi	Kemiallinen kaava	Sementtikemiallinen kaava	Lyhenne
Trikalsiumsilikaatti	Aliitti	Ca_3SiO_5	$3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_3S
Dikalsiumsilikaatti	Beliitti	Ca_2SiO_4	$2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$	C_2S
Trikalsiumaluminaatti	Aluminaatti	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	$3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	C_3A
Tetrakalsiumaluminaattiferriitti	Ferriitti	$\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$	$4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	C_4AF

Portlandsementin pääfaaseista trikalsiumsilikaatin (aliitti, C_3S) ja kalsiumsulfaatin ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) reaktioyhtälö on seuraava:



(Kurdowski 2014). Hydrataation eri vaiheissa tuotteet liukenevat nestefaasiin ja sitoutuvat. Reaktiotuotteena muodostuu amorfista, geelimäistä kalsiumsilikaattihydraattia C-S-H ja kiteistä kalsiumhydroksidia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).

Aliittia pidetään portlandsementin tärkeimpänä komponenttina, sillä aliitin hydrataatio vaikuttaa portlandsementin sitoutumiseen ja varhaislujuuden kehitykseen (Virola ja Raivio 2000). Aliitin liukenemisestä on esitetty kaksi kiistanalaista hypoteesia: kongruentti liukeneminen ja inkongruentti liukeneminen. Kongruentissa liukenemisessä

aliitti liukenee nestefaasiin osittain, liuennen ja liukenemattoman aliitin koostumus pysyy yhtenäisenä (Virola ja Raivio 2000). Liukenevan aliitin pinnan lähelle muodostuu nestefaasiin konsentraatiogradientti liuoksen ylikyllästyessä kalsiumsilikaattihydraatista (C-S-H), ja aliitin pinnalle saostuu kerros C-S-H -faasia (Virola ja Raivio 2000). Inkongruentissa liukenemisessä aliitin liukeneminen ei tapahdu yhtenäisesti, vaan aliitista liukenee Ca^{2+} -ioneja ja OH^- -ioneja, ja aliitin pintaan muodostuu negatiivisesti varautunut sähköinen kaksoiskerros (Virola ja Raivio 2000, Kurdowski 2014).

Dikalsiumsilikaatin (beliitti, C_2S) hydrataatio tapahtuu samanaikaisesti aliitin hydrataation kanssa, reaktiota kuvataan reaktioyhtälöllä:

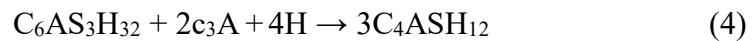


(Kurdowski 2014). Kuten aliitin hydrataatiossa, myös beliitin hydrataatiossa tapahtuu liukenemista nestefaasiin ja ylikyllästymistä. Reaktiotuotteena muodostuu C-S-H –faasia ja kalsiumhydroksidia (Virola ja Raivio 2000).

Trikalsiumaluminaatti C_3A (aluminaatti) reagoi veden kanssa nopeasti, ja sementtipastan liian nopean sitoutumisen estämiseksi portlandsementtiin lisätään kalsiumsulfaattia (yleensä kipsiä, dihydraatti $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) hidastamaan aluminaatin hydrataatiota. Reaktion alkuvaiheessa kalsiumsulfaatin kanssa muodostuu synteettistä ettringiittiä (trisulfaattia):



(Virola ja Raivio 2000). Ettringiitti kiteytyy prismaattisina tai neulamaaisina kiteinä aluminaatin pinnalle. On esitetty, että ettringiitin kiteytyminen aluminaatin pinnalle toimii reaktiota hidastavana tekijänä. Reaktion toisessa vaiheessa aluminaatti reagoi ettringiitin kanssa ja reaktiotuotteena muodostuu kalsiummonosulfaattialuminaattihydraattia:



(Virola ja Raivio 2000). Ettringiitin kuluttua loppuun muodostuu C_3A :n hydrataatiossa aluminaattihydraattia. Aluminaatin hydrataatio kestää useita kuukausia (Virola ja Raivio 2000).

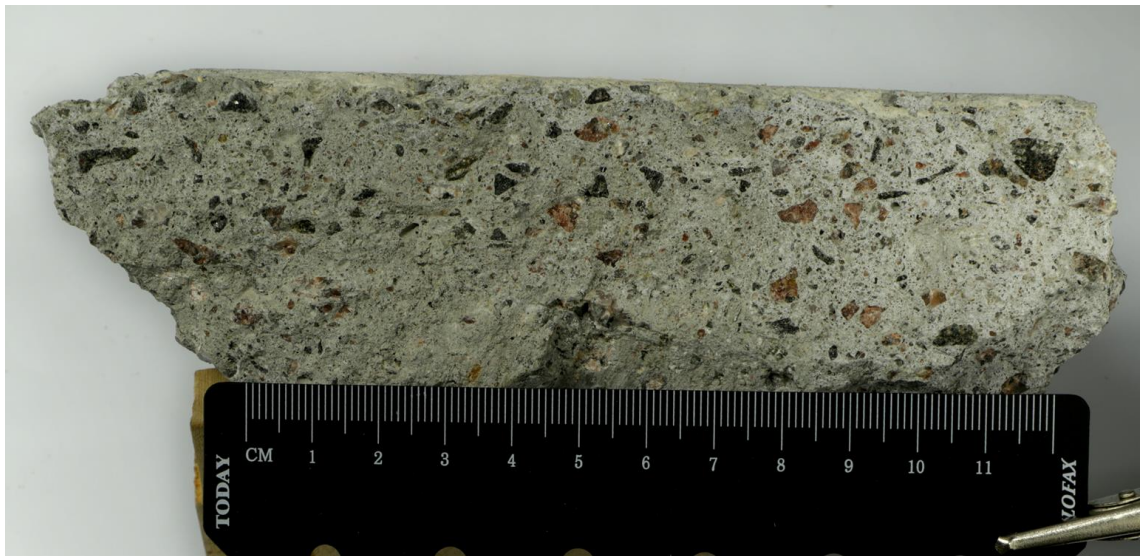
Tetrakalsiumaluminaattiferriitin (C_4AF , ferriitti) hydrataatio muodostuu kuten aluminaatin hydrataatio, ja muodostuvat reaktiotuotteet vastaavat aluminaatin reaktiotuotteita (Virola ja Raivio 2000).

3.3 Betonin runkoaines

Runkoaines muodostaa 60–75 % valmiin betonin tilavuudesta (Mamlouk ja Zaniewski 2006). Betoniin käytettävä runkoaines voi olla esimerkiksi murskattua kalliokiviainesta,

soraa, hiekkaa tai kierrätettyä, murskattua betonia. Tässä tutkielmassa keskitytään luonnosta saatavaan kiviainekseen, sillä se on tällä hetkellä yleisin betonin kiviaineksena käytetty materiaali. Betonin ominaisuuksiin voidaan vaikuttaa runkoaineen määrällä, kiviaineskappaleiden koolla ja kokojakaumalla sekä laadulla (Komonen 2010).

Yleisimmin betonin kiviaineksen kokojakauma sisältää (Kuva 4) sekä hienorakeisia ($< 4,75$ mm), että karkearakeisia ($> 4,75$ mm) kiviaineskappaleita (Finnsementti N.d). Kiviaineksen vaihteleva kokojakauma parantaa betonin työstettävyyttä ja tiiviyyttä, ja vähentää tarvittavan sementin määrää. Kalliomurskan rakeiden tulee olla muodoltaan tasamittaisia, pitkänomainen raemuoto heikentää betonin pumpattavuutta ja saattaa vaikuttaa betonin mekaanisiin ominaisuuksiin (Finnsementti N.d). Laadukas kiviaines on tasalaatuista ja kemiallisesti inerttiä (Broekmans 2012).



Kuva 4. Näyte paikallavalubetonista toimitilarakennuksen työmaalta Helsingin Ilmalasta. Lohkopinnalta erottaa selkeästi betonin kiviaineskappaleet ja harmaan sementtipastan. © Tiina Ruoho

Betonin valmistuksessa käytettävä kiviaines toimitetaan kustannussyistä betoniasemalle yleensä mahdollisimman läheltä. Suomessa betonin kiviaineksena käytetään sekä kalliomursketta että luonnonsoraa, mutta viime aikoina kalliomurskeen käyttö on lisääntynyt huomattavasti soravarantojen ehtymisestä ja soran ottoehtojen kiristymisestä johtuen (Betoniteollisuus ry N.d.). Betonissa käytettävä kalliomurske ja luonnonsora pyritään hankkimaan mahdollisimman läheltä betonin tuotantopistettä, sillä kustannustehokkuuden kannalta ei ole edullista kuljettaa kiviainesta pitkiä matkoja.

Betonissa käytettävä luonnonsora on pääasiassa viimeisen jääkauden (116 000 – 11 500 vuotta sitten, Salonen et al. 2006) prosessien kuljettamaa harjuihin ja reunamuodostumiin kerrostunutta maa-ainesta, joka on yleisesti hienojakoista, lajittunutta harjuainesta ja karkearakeisempaa lajittumatonta moreenia. Sedimentaatioprosessien kuluttama ja kuljettama luonnonsora on rikastunut residuaalimineraaleista, sisältäen enimmäkseen piidioksidirikkaista kivilajeista erodoitunutta maasälpää ja kvartsia (Salonen et al. 2006). Suomalaista luonnonsoraa pidetäänkin yleisesti optimaalisena aineksena betoniin, sillä kerrostunut hiekka on kivilajikoostumukseltaan tasalaatuista (Väänänen 2012). Luonnonsoran kiviaineskappaleiden pyöristyneisyys ja sileä pinta parantavat betonin työstettävyyttä.

4. ALKALIKIVIAINESREAKTIO

4.1 Reaktion tutkimus

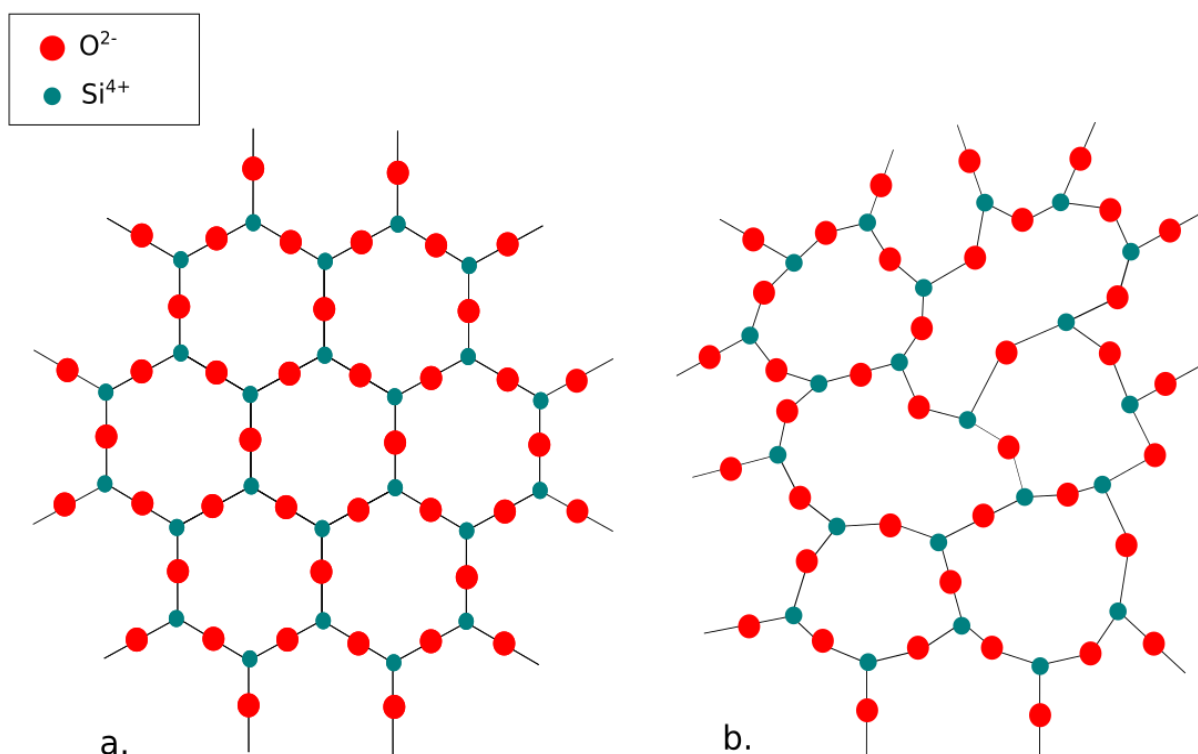
Betonirakenteiden alkalikiviainesreaktiot havaittiin ensimmäistä kertaa Yhdysvalloissa Kaliforniassa jo 1940-luvulla (Stanton 1940). Pohjoismaissa reaktio raportoitiin ensimmäistä kertaa Tanskasta vuonna 1951, sen jälkeen kun tanskalainen tutkija oli tutustunut reaktioon Yhdysvalloissa opintomatallaan (Lindgård et al. 2018). Tanskassa reaktiota havaittiin monissa kosteudelle altistuneissa betonirakenteissa, kuten silloissa ja padoissa. Samankaltaisista rakenteista alkalikiviainesreaktioita on havaittu ja raportoitu Ruotsissa, Norjassa ja Islannissa 1970-luvulta lähtien (Lindgård et al. 2018). Suomessa alkalikiviainesreaktio raportoitiin ensimmäistä kertaa 1990-luvun alkupuolella rautatien betonipalkeista otetuista näytteistä. Betonipalkkien vaurioitumisen oli alun perin päätelty johtuneen viivästyneestä ettringiitin muodostumisesta, mutta myöhempi tutkimus paljasti vaurioitumisen alkaneen ensisijaisesti alkalikiviainesreaktioista (Shayan ja Quick 1994).

4.2 Piidioksidin liukeneminen

Alkalikiviainesreaktion perimmäiset reaktiomekanismit ovat kiviaineksen liukoisen (engl. *soluble*) piidioksidin liukeneminen (engl. *dissolution*) ja piihappogeelien muodostuminen liuoksen ja sementin hydrataatioreaktioiden muodostamien alkalihydroksidien kanssa (Rajabipour et al. 2015). Liukeneminen on kineettinen tapahtumasarja, missä kiinteä aines liukenee liuotteeseen, kunnes liuos ja kiinteästä liuennut aine ovat tasapainotilassa. Piidioksidin liukeneminen ja alkalisilikaattiliuosten muodostuminen on monimutkainen tapahtumasarja, ja reaktion ymmärtämisen kannalta myös piidioksidin liukenemisen termodynamiikka on merkityksellistä. Reaktion kinetiikka on tärkeää, sillä piidioksidin liukenemisen nopeus voi hallita reaktiokokonaisuutta (Guthrie ja Carey 2015).

Silikaatit ovat maankuoren yleisin kivilajeja muodostava mineraaliluokka ja ne muodostavat siitä noin 90–95 % (Kähkönen ja Lehtinen 1998). Silikaatit ovat ionisia

yhdisteitä, jotka koostuvat piin (Si) ja hapen (O) lisäksi yhdestä tai useammasta alkuaineesta, yleensä metallista tai vedystä (H). Silikaattien kiderakenteen perusosan muodostavat piihappitetraedit (SiO_4), joissa keskuskationina olevaa piiatomia (Si^{4+}) ympäröi neljä happiatomia (O^{2-}). Tetraedit voivat yhdistyä toisiinsa happiatomien toimiessa ligandeina, jolloin yksi happiatomi sitoo kaksi tetraedrin keskuskationina olevaa piiatomia toisiinsa muodostaen siloksaaneja (Si-O-Si). Kvartsi (SiO_2) on maankuoressa yleinen mineraali, joka on piin ja hapen muodostama yhdiste, piidioksidi. Kvartsilla on piihappitetraedrien muodostama kiderakenne, missä jokaista piiatomia kohden on kaksi happiatomia (Kuva 5).

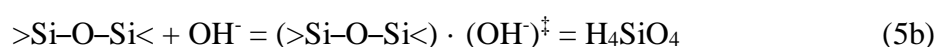
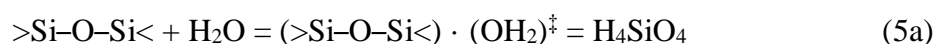


Kuva 5. Yksinkertaistettu kaksikulotteinen kaavio a. kvartsin (SiO_2) ja b. amorfisen piidioksidin (SiO_2) kiderakenteesta, molemmissa muodoissa yksi piiatomi on sidottu neljään happiatomiin muodostaen kolmiulotteisen piihappi-tetraedrin.

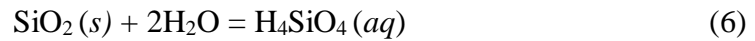
Amorfinen piidioksidi (SiO_2) on kemialliselta koostumukseltaan yhdenkaltainen kvartsin kanssa, mutta sen rakenteella ei ole transitionaalista symmetriaa. Sillä ei siis ole jatkuvaa kiderakennetta, vaan SiO_4 tetraedrit ovat yhdistyneet toisiinsa vaihtelevilla tavoilla, jolloin muodostuva rakenne on epätasapainoinen (Kuva 5b). Jos tetraedrin happiatomeista vain osa on ligandina toiselle tetraedrille, muodostuu tetraedrille paikallinen negatiivinen varaus, jolloin se on negatiivinen ioni, eli anioni. Kvartsi muodostuu vain piistä ja hapest, jolloin sen ulkopinnalla on aina negatiivinen varaus. Silikaattimineraaleissa sähkövarauksen tasapainottavat kationit, jotka ovat usein metalli-ioneja. Jos tetraedrin piiatomin korvaa ioni, joka ei ole neljänarvoinen (tetraivalentti) kuten pii, kasvaa anionin sähkövaraus ja varauksen tasapainottaminen vaatii lisää kationeja.

Huoneenlämmössä (25°C) kvartsin liukoisuus (saturoituneen liuoksen konsentraatio) on 6 mg/L, amorfisen piidioksidin liukoisuus on 39-120 mg/L (Morey et al. 1962). Puhdistamaton vesi on käytännössä aina saturoitunut liuenneesta piidioksidista, ortopiihaposta (H_4SiO_4). Lämpötilan ja pH:n noustessa piidioksidin liukoisuus kasvaa (Dove ja Icenhower 1997).

Piidioksidin pinnan hajoaminen ortopiihapoksi (H_4SiO_4) etenee nukleofiilisella substituutiolla (ilman kationeita) reaktiossa:



(Dove 1999) missä $>$ ja $<$ tarkoittaa pintaan sidottua yhdistettä, ja ‡ tarkoittaa alkali-onia (Na^+ tai K^+). Dove ja Icenhowerin (1997) mukaan piidioksidin polymorfit liukenevat veteen muodostaen ortopiihappoa (H_4SiO_4):



(Dove ja Icenhower 1997). Reaktion tasapainovakio K on

$$K = \frac{a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}}{a_{\text{SiO}_2} a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \quad (7)$$

Käytännössä puhtaan kiteisen aineen aktiivisuus on yksi, ja puhtaan liuottimen aktiivisuus on yksi, jolloin $a_{\text{SiO}_2} = 1$ ja $a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$, yhtälön (7) tasapainovakio yksinkertaistuu:

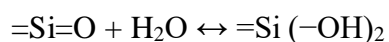
$$K = a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} \quad (8)$$

(Dove ja Rimstidt 1994). Liukenemisprosessi jatkuu, kunnes liuos saturoituu ja systeemi saavuttaa tasapainon:

$$\mu_{H_4SiO_4} = \mu_{SiO_2} + 2\mu_{H_2O} \quad (9)$$

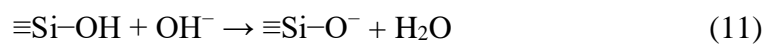
(Anderson 2005). Jos saturoituneeseen liuokseen lisätään ortopiihappoa (H_4SiO_4), teoriassa systeemi pyrkii palauttamaan tasapainotilan saostamalla kvartsia. Luonnollisissa systeemeissä voisi kvartsin saostumisen sijaan saostua myös jokin muu piidioksidifaasi, kuten piihappogeeli (engl. *silica gel*). Varauksettomiin liuenneisiin aineisiin [kuten $H_4SiO_4(aq)$] johtavat liukenemisreaktiot ovat epätavallisia (Anderson 2005), ja piidioksidi liukeneekin erittäin niukasti veteen (Fornier ja Rowe 1977).

Mineraalirakeen ja liuoksen välisen reaktion kinetiikkaa määrittelevät mineraalirakeen pinnan yhdisteiden sidosten rikkoutumiset ja muodostumiset. Parks (1984) mukaan kvartsin pii-happitetraedrin sidokset ($Si-O-Si$), siloksaanit, rikkoutuvat kvartsin murtuessa, jolloin tuoreen lohkopinnan sidokset jäävät epävakaaiksi ja kemiallisesti reaktiivisiksi $Si-O-Si$ ligandeiksi. Kvartsin lohkopinnan siloksaanit hydroksyloituvat välittömästi altistuessaan vesimolekyyleille (Kuva 6a), ja hydroksyloitunutta pintaa hallitsevat $Si-OH$ - tai $Si-O-H$ -sidokset (silanolit):

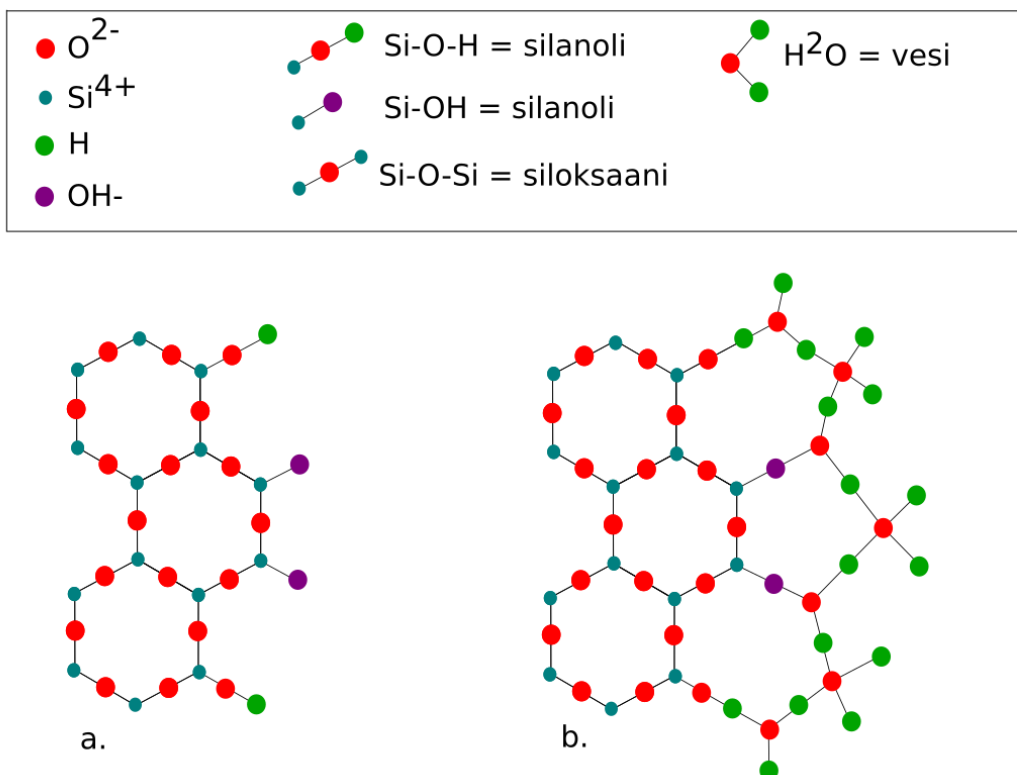


(Glasser ja Katoka 1981). Hydroksyloituminen on hapellisen hajottamisen (engl. *oxidative degradation*) prosessi, missä hydroksidi ($-OH$) muuttaa aineen hydrofiiliseksi (vesiliukoiseksi) nukleofiilisella substituutiolla. Silanolit ($Si-O-H$) ovat taipuvaisia

muodostamaan vetysidoksia vesimolekyylien kanssa. Glasser ja Katokan (1981) mukaan hydroksyloituneet silanolit muodostavat vetysidoksia, ja kvartsin murtopinnalle adsorboituu vesikerros:



Vetyä sitoutuu silanoleihin, kunnes pinta peittyy kokonaan vesimolekyyleihin. Vierekkäiset, suuntautuneet vesimolekyylit muodostavat kalvon kvartsin pinnalle. Tämän ensimmäisen kerroksen vesimolekyylien ominaisuudet (entropia, liikkuvuus, sähkövaraus) eroavat tavallisesta vedestä. Vesimolekyylien muodostaman kalvon kertaantuessa kaksi- tai kolmikerroksiseksi (Kuva 6b), eroavuus kuitenkin vähitellen heikkenee (Parks 1984).



Kuva 6. Kaksiulotteinen kaavio kvartsin murtopinnan hydroksyloitumisesta (a) ja vesikerroksen muodostumisesta (b). Kuvassa a kvartsin murtopinnan siloksaanit ovat hydroksyloituneet vedyn (H) tai hydroksidin (OH^-) reagoitessa silanolien kanssa. Kuvassa b silanolit ovat muodostaneet vetysidoksia vesimolekyylien kanssa, ja kvartsin murtopinnalle on muodostunut kaksi vesikerrosta.

Veden läsnä ollessa silanolit ionisoituvat tuottaen liikkuvia protoneja, jotka välittävät sähkönjohtavuutta pinnalle. Kun pinta on adsorboitunut kokonaan, kalvon sähkönjohtavuus vähentää pinnan vapaata energiaa entisestään. Silanolit hajoavat, tuottaen hydronium-ioneita (H_3O^+) jotka diffundoituvat pois pinnalta jättäen jäljelle pH-riippuvaisen pintavarauksen (H^- , H^+) ja potentiaalin (mitä korkeampi pH, sitä reaktiivisempi). Pintavarauksen puolesta vetää puoleensa vastaioneista koostuvaa harvaa väliainesta (engl. *diffuse cloud*) säilyttääkseen tasapainon (Parks 1984). Varauksellinen pintavarauksen ja vastaioneista muodostuva harva väliaine muodostavat kvartsin pinnalle sähköisen kaksoiskerroksen (engl. *electrical double layer*).

Portlandsementin alkalipitoisessa huokosnesteessä muodostuu sähköisen kaksoiskerroksen ulompi kerros alemman kerroksen vetovoiman keräämistä natriumkationeista (Na^+) (Parks 1984). Jos lämpötila on alhainen ($\leq 25^\circ\text{C}$), natrium ei pääse pinnan kanssa vuorovaikutukseen koska sen oma liukoisuuskehä (engl. *solvation sphere*) estää sitä kiinnittymästä pintaan (Dove ja Icenhower 1997). Sähköisen kaksoiskerroksen tarkkaa rakennetta ei ole vielä toistaiseksi pystytty mittaamaan (Goel 2018).

Dove ja Icenhower (1997) ehdottavat että kvartsin lohkopinnan korkeat pintavaraukset vaikuttavat kvartsin reaktiivisuuteen edistämällä rajapinnan veden uudelleensuuntautumista vaikuttaakseen liuottimen dissosiaatioon (molekyylin hajoaminen). Kvartsin ja veden rajapinnan vesimolekyyleillä on voimakas suuntautuneisuus ja sidostuneisuus (engl. *bonding structure*), jotka ovat riippuvaisia pH:sta ja natriumkonsentraatiosta (Du et al. 1994). Kvartsin lohkopinnan OH-ryhmät (silanoliryhmät) ovat negatiivisesti varautuneita korkeassa pH-arvossa, täysin ionisoituneet (SiO^-) kun pH on ≥ 10 (neutraali kun pH ≤ 2). Kun silanoliryhmä on kokonaan ionisoitunut, on negatiivinen pintavaraus $\sim 10^7$ V/cm (Du et al. 1994).

Jotta kvartsin ionisidos murtuisi, tarvitaan energiaa kaksinkertaisesti kappaleen pintaenergiaan verrattuna (Parks 1984). Kiteen pinnan energia on anisotrooppista, ja pinnan energia riippuu suuntauksesta (Millerin indeksi). Tasapainotilassa kiteen pinnalla on aina vakansseja, tietty määrä vakansseja laskee kiteen vapaata energiaa. Sidosten rikkoontuminen vaatii energiaa, joka lisää entalpiaa H :

$$\Delta H = n\Delta H_f \quad (12)$$

missä n vakanssien määrä. Vakanssi lisää kiteen entropiaa S konfiguraation entropiasta (engl. *configurational*) johtuen:

$$\begin{aligned} \Delta S &= k \ln W = k \ln \frac{(N+n)!}{n!N!} \\ &= k[\ln(N+n)! - \ln n! - \ln N!] \end{aligned} \quad (13)$$

missä N on atomien määrä ja n vakanssien määrä (Keinonen 2010).

Piidioksidin liukeneminen on alkalikiviainesreaktion hitain reaktiovaihe, jossa piidioksidin liukoisuus määrittelee liukenemisen nopeuden (Rajabipour et al. 2015). Metastabiililla piidioksidilla on heikompi liukoisuus kuin amorfisella piidioksidilla. Metastabiiliksi piidioksidiksi luetaan evaporiittisessa ympäristössä muodostuneita kiviä, jotka koostuvat kvartsin ja moganiitin (piidioksidin metastabiili polymorfi) nanomittakaavan yhteenkasvamista, kuten serti ja kalsedoni (Heaney 1994). Liuoksen lämpötilan ja pH:n noustessa piidioksidin liukoisuus lisääntyy. Piidioksidin liukoisuustulo (engl. *solubility equilibrium*), eli saturoituneen liuoksen konsentraatio, voidaan laskea pH:n funktiona (Rajabipour et al. 2015).

Amorfisen piidioksidin oletetaan muodostuvan osueista, joista osalla on kvartsin kaltainen (paikallinen) kiderakenne (Kuva 5b). Amorfisen piidioksidin voidaan siis olettaa koostuvan erillisistä makromolekyyleistä, joilla on kiteisen kvartsin polymorfien kiderakenteiden piirteitä mutta joita kuitenkin erottaa massa epämääräisesti järjestyneitä

piihappitetraedrejä. Kun kvartsilla on epäjatkuvia sidoksia vain lohkopinnoilla, amorfisella piidioksidilla niitä on läpi koko materiaalin. Tämän on ehdotettu vaikuttavan amorfisen piidioksidin nopeampaan liukenemiseen (Dove ja Icenhower 1997). Myös amorfisen piidioksidin liukoisuus voi vaihdella, hyvin hienorakeinen tai voimakkaasti deformatunut osa voi olla liukoisempaa kuin kappaleen muu osa (Fournier ja Rowe 1977). Ero kiviaineksen piidioksidin faasien käyttäytymisessä alkalikiviainesreaktiossa voi liittyä enemmän aineen liukoisuuteen kuin liukenemiseen, sillä kiviaineksen reaktiivisuus perustuu sen termodynaamiseen liukoisuuteen (Guthrie ja Carey 2015).

4.3 Piihappogeeelin muodostuminen

Happaman piidioksidin liukeneminen ortopiihapoksi (H_4SiO_4) aiheuttaa geokemiallisen gradientin kiviaineksen ja emäksisen sementin rajapinnalle, sillä liukeneminen laskee pH:ta rajapinnan molemmiin puolin ja aiheuttaa epätasapainotilan noin 0,25mm:n etäisyydelle rajapinnasta (Guthrie ja Carey 2015). Geokemiallinen gradientti kiviaineksen ja sementin välillä edistää piidioksidin liukenemista ja saostumista rajapintojen molemmiin puolin. Liukeneminen ja saostuminen johtavat geokemialliseen mikroympäristöön, jota määrittelee nesteliukoisen piidioksidin (ortopiihappo) ja alkalien akkumuloituminen kiviaineksen rajapinnalle. Liuoksen pH:n muutoksen ja liuenneen piidioksidin (eli piihapon, koska piidioksidia ei ole liuenneessa muodossa) gradienttina muodostuu liuoksen ylikyllästymisen (engl. *supersaturation*) (Guthrie ja Carey 2015). Ylikylläisyys on termodynaaminen epätasapainotila, missä liuoksen konsentraatio ylittää sen liukoisuustulon. Ylikylläisyyden muodostuminen vaatii olosuhteiden muutoksen, tässä tapauksessa pH:n muutoksen. Ylikylläisessä liuoksessa molekyylit törmäävät

toisiinsa, ja muodostavat klustereita. Klustereiden muodostumisen nopeus korreloi ylikylläisyysasteen kanssa. Saostumista voi tapahtua myös ilman ylikyllästymistä.

Kun betonin huokosnesteiden pH ja lämpötila pysyvät reaktiolle optimaalisena, piihappo ja kalsium eivät kyllästy liuoksessa ja pysyvät liuenneena. Liuoksen korkea pH ylläpitää piihapon molekyylien negatiivista varausta, ja elektrostaattinen hylkiminen estää liuoksen geeliytymistä. Kun ylikyllästymisen tapahtuu kiviaineksen rajapinnalla, kondensoituu piihappo vaihtelevalla koostumuksella ensin nanokolloidiseksi silikasooliksi. Kun nanokolloidiset silikasooli-partikkelit kerääntyvät (*i.* polymeroituvat) kolmiulotteisiksi rakenteiksi, muodostuu metalli-silikaattirakenteita, jotka muodostavat vaihtelevalla koostumuksella piihappogeeliä $(\text{SiO}_2) \cdot (\text{Na}_2\text{O})_k \cdot (\text{CaO})_c \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ (Rajabipour et al. 2015, Vayghan et al. 2016).

Piihappogeelin alkuainesisältöön ja geelin laajenemiseen liittyvien tekijöiden määrittelyssä on vielä perustavanlaatuisia puutteita (Vayghan et al. 2016). Piihappogeelin kemiallinen koostumus vaihtelee huomattavasti (Poole 1992). Geelin koostumukseen vaikuttavat todennäköisesti huokosnesteiden alkalikoostumus, reagoivan piidioksidin muoto (amorfinen, deformatunut), reaktion lämpötila ja reaktanttien konsentraatio (Poole 1992). Kalsiumin, natriumin ja kosteuden vaikutuksesta geelin laajenemiseen ei ole vielä tarpeeksi tietoa (Vayghan et al. 2016).

Piidioksidin liukenemisessa reaktiot pyrkivät tasapainotilaan ja etenevät laskeakseen liuoksen pH:ta. Etenevien reaktioiden lisäksi tapahtuu kuitenkin käänteinen reaktio, missä piihapon saostuessa geeliksi, osa geelin alkaleista korvautuu sementtipastan

kalsiumioneilla. Alkalit kierrättyvät takaisin betonin huokosnesteeseen ja nostavat huokosnesteiden pH:ta (Rajabipour et al. 2015).

4.4 Betonin laajeneminen ja halkeilu

Alkalikiviainesreaktioiden eteneminen korreloi betonin halkeilun laajenemisen kanssa, halkeilulla on kvantitatiivinen suhde kokonaislaajenemisen ja reaktioasteen kanssa (Haha et al. 2007). Todennäköisesti halkeilu alkaa kivilajikappaleista ja laajenee sideainekseen (Haha et al. 2007).

Alkalikiviainesreaktiossa muodostunut piihappogeeli on huokoista ja se sisältää hydrofiilisiä (veteen liukenevia) ryhmiä (-OH, -O, Na, -O⁻) (Rajabipour et al. 2015). Geelin turpoamiseen voi vaikuttaa useampi ilmiö. Esimerkiksi Gibbs-Donnan vaikutus osmoosiin tarkoittaa, että geeli käyttäytyy vain osittain puoliläpäisevänä kalvona, päästäen alkali- ja hydroksyyli-ionit diffundoitumaan geeliin, mutta estää nestemäisen piihapon diffundoitumisen betonin huokosnesteeseen (Rajabipour et al. 2015). Geelissä osmoottinen paine kasvaa, ja ympäröivä huokosnesteiden vesi diffundoituu geeliin (Ichikawa ja Miura 2007).

Alkalikiviainesreaktiossa muodostuvan piihappogeelin laajenemisen vahingollisuuteen vaikuttaa sen hydrofiilisuuden lisäksi geelin kyky vastustaa liikettä rajoittavaa painetta, ennen kuin geeli laajenee seuraavaan huokoseen tai mikrorakoon (Vayghan et al. 2016). Piihappogeelin on osoitettu vastustavan virtausta (elastista kunnes myötöraja ylittyy) ei-newtonilaisen fluidin kaltaisesti, ja aiheuttavan huomattavaa rakoilua ennen siirtymistään

seuraavaan huokoseen tai mikrorakoon (Vayghan et al. 2016). Piihappogeelin ei-newtonilaisen fluidin dynaaminen viskositeetti muuttuu leikkausjännityksen funktiona, vaikka paine ja lämpötila pysyvät vakioina. Piihappogeelin kyky vastustaa leikkausjännitystä estää sitä virtaamasta vapaasti ympäröiviin huokosiin tai mikrorakoihin, sillä leikkausjännityksen kasvaessa sen viskositeetti kasvaa (Vayghan et al. 2016).

Piihappogeelin laajenemisen muodostama tilavuuden kasvu aiheuttaa betonissa sisäistä painetta. Laajenemisen muodonmuutos aiheuttaa vetojännitystä paineen vastaisessa suunnassa ja paineen kasvu johtaa jännitystilojen murtumiseen ja betonin halkeiluun (Vayghan et al. 2016). Betonin sisällä halkeamat kulkevat paineen kuormituksen suuntaisesti, mutta vetojännityksen murtuminen aiheuttaa halkeilua kohtisuoraan pintaa vasten. Betonin pinnalla halkeilu muodostaa karttamaisen, epäsäännöllisen kuvion (Kuva 7). Halkeamista tihkuva geeli saostuu halkeaman pinnalle ja geelin sävy voi vaihdella tummasta valkoiseen.



Kuva 7. Alkalikiviainesreaktioiden vaurioittaman betonin selkeää karttamaista halkeilua. Halkeamista tihkunut geeli on saostunut halkeaman pinnalle, ja pinta on lohkeillut. Kuva-alan leveys luonnossa 35 cm. ©Tiina Ruoho

Piihappogeelin kosteuspitoisuuden laskiessa (suhteellinen kosteus $RH < 45 \%$) geeli kutistuu ja halkeilee (Broekmans 2012). Kuivuneen geelin halkeilu muistuttaa saven kuivumishalkeilua. Ohuthienäytteessä geeli voi olla väritöntä, tai väri voi vaihdella vaaleasta tumman keltaisen ruskeaan. Kuivuessaan geeli voi muuttua valkoiseksi jauheeksi, joka ei enää muutu uudestaan geeliksi (Broekmans 2012).

4.5 Mikrosilika

Betonin valmistuksessa on käytetty 1970-luvulta lähtien lisäaineena mikrosilikaa kasvattamaan betonin lujuutta ja parantamaan tiiveyttä. Betoni- ja sementtiteollisuudessa mikrosilikasta käytetään usein termiä silika, mutta sen käyttämistä on hyvä välttää, sillä yleisesti silika tarkoittaa piidioksidia kiteisessä muodossa. Mikrosilika on erittäin hienorakeista (raekoko 0,15 μm) amorfista piidioksidia, jota valmistetaan metalliteollisuuden sivutuotteena erottamalla se piiraudan valmistuksen yhteydessä syntyvästä savukaasuista. Mikrosilika reagoi kalsiumhydroksidin kanssa sementin kaltaisesti muodostaen kalsiumsilikaattihydraattia, mutta pienen partikkelikoon johdosta mikrosilika muodostaa sementtiä tiiviimmän huokosrakenteen (Sementti N.d.). Tiiviimpi huokosrakenne laskee betonin pH-arvoa vähentämällä betonin huokosveden määrää, ja näin heikentää alkalikiviainesreaktion mahdollisuutta. On myös esitetty, että mikrosilika muodostaa alkalikiviainesreaktion betonissa välittömästi jo valmistusvaiheessa, jolloin reaktio tapahtuu ennen kuin betoni kovettuu, ja reaktion vaikutus betoniin ei ole paisuva (Wigum et al. 2006). Mikrosilikaa lisätään betoniin sementin seassa yleensä noin 5 % rakennussementin kokonaismäärästä, mutta Ympäristöministeriön asetus betonirakenteista asettaa enimmäismääräksi mikrosilikalle 10 % rakennussementin määrästä (Ympäristöministeriö 2000).

Islannissa on tutkittu jo 1960-luvulla alkalikiviainesreaktion ennaltaehkäiseviä menetelmiä (Ólafsson 1992, Wigum et al. 2006) ja havaittu mikrosilikan ehkäisevän alkalikiviainesreaktion muodostumista betonissa. Islantilainen sementti on hyvin alkalista, sen $\text{Na}_2\text{O}_{\text{EQ}}$ on 1,5 %, ja betoniin käytettävä kiviaines on Islannin kallioperän

koostumuksesta johtuen reaktiivista ryoliittia. Lisäämällä sementtiin mikrosilikaa 3,0–7,5 % kokonaissementtimäärästä estettiin tehokkaasti alkalikiviainesreaktion muodostuminen ilman negatiivista vaikutusta betonin laatuun (Ólaffson 1992). Mikrosilikaa varastoidaan ja kuljetetaan pelletöitynä tai tiivistettynä jauheena. Pelletöity mikrosilika lisätään sementtiin jauhatusvaiheessa, tiivistetty mikrosilika voidaan lisätä betoniin sekoitusvaiheessa. Toisinaan tiivistetty mikrosilika ei sekoitu kunnolla betoniin lisättäessä, jolloin kovettuneessa betonissa havaitaan sekoittumattomia mikrosilikakappaleita. Tällainen paakkuuntunut mikrosilika on aiheuttanut kovettuneessa betonissa alkalikiviainesreaktioita (Juenger ja Ostertag 2004).

5. RUNKOAINEKSEN LAATUUN VAIKUTTAVISTA GEOLOGISISTA PROSESSEISTA

5.1 Kivilajien muodostuminen

Kivilajit muodostuvat erilaisissa geologisissa prosesseissa aineen suuressa kiertokulussa. Laattatektoniikka ja veden kierto ovat aineen kiertokulun suurimpia käyttövoimia, ja ovat olleet suurimmassa roolissa mineraalien kehittämisessä hapellisen ilmakehän muodostumisen lisäksi (Winter 2014). Tärkeimpiä kivilajeja muodostavia prosesseja ovat sedimentaatioprosessit, magmaattiset prosessit ja metamorfiset prosessit. Geologiset prosessit muodostavat uutta kallioperää, kohottavat suuria vuoristoja usean kilometrin korkeuteen, kuluttavat vuoristoja merenpinnan tasolle, ja kuljettavat kiviainesta uudestaan syvälle maankuoren sisäosiin. Kivilajien muuttuminen ja kulkeminen aineen kiertokulussa on jatkuvaa, ja siihen kuuluu useampia osakiertoja. Aineen kiertoliikkeet

maapallolla ovat keskeisiä toimia kivilajien kehittämisessä. Satojen miljoonien vuosien aikana kiviaines voi käydä läpi useamman geologisen prosessin (Kähkönen ja Lehtinen 1998).

Kivilajit ovat lähes poikkeuksetta useamman mineraalien seoksia. Silikaattimineraalit eli silikaatit ovat tärkein kivilajeja muodostava mineraaliryhmä, ne koostuvat piin (Si) ja hapen (O) yhdisteistä ja yhdestä tai useammasta metallista. Silikaatit voidaan jakaa ryhmiin niiden muodostamien tetraedrien rakenteiden perusteella: neso- ja sorosilikaatit, syklosilikaatit, ketjusilikaatit, nauhasilikaatit, fyllosilikaatit ja tektosilikaatit. Useimmat kivilajit koostuvat silikaattimineraalien seoksista, ja ne muodostavat noin 90% maankuoresta. Magmakivet koostuvat lähes pelkästään silikaateista (Kähkönen ja Lehtinen 1998). Esimerkiksi maasälvät ovat tektosilikaattiryhmä, joita esiintyy lähes kaikissa syvällä maan kuoren sisällä kiteytyneissä magmakivissä, metamorfisissa kivissä ja sedimenttikivissä. Plagioklaasi ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) muodostaa noin 40% mantereisesta maankuoresta, kalimaasälpä (KAlSi_3O_8) noin 12% (Kähkönen ja Lehtinen 1998).

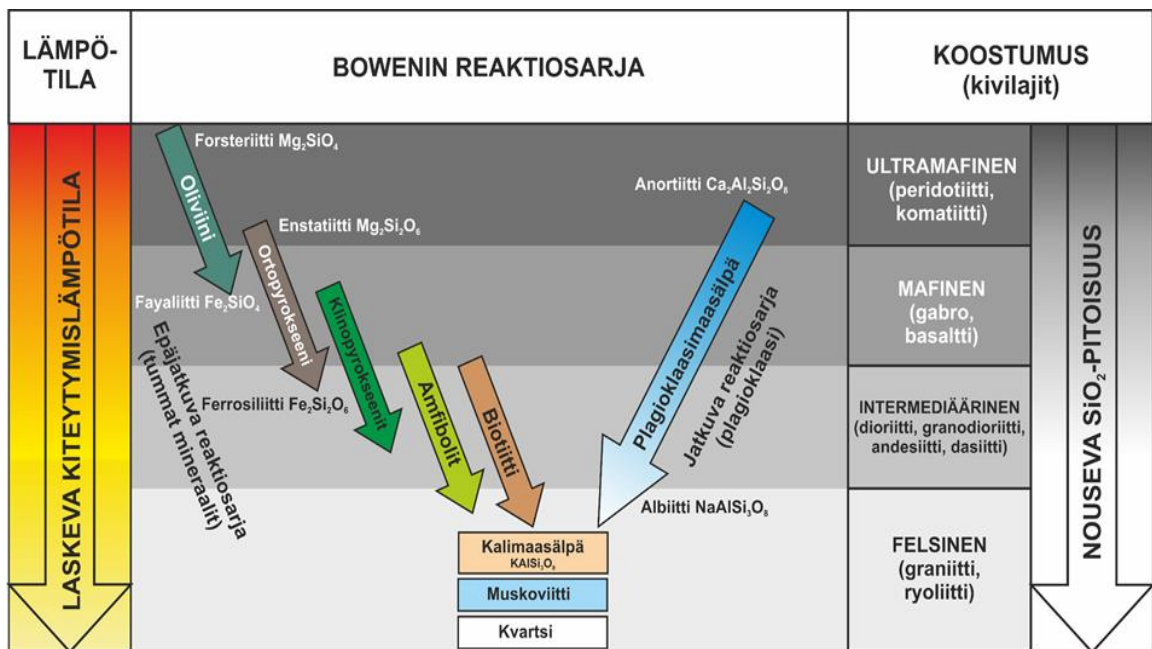
5.1.1 Magmakivet

Magmakivien kemiallinen tasapaino muodostuu kiven jäähtyessä ja kiteytyessä sulasta magmasta. Magmakivet jaetaan niiden kiteytymissyvyyden mukaan kolmeen ryhmään: syväkivet, puolipinnalliset kivet eli juonikivet ja pintakivet eli vulkaaniset kivet. Syväkivet kiteytyvät hitaasti ja asteittain kivilulasta eli magmasta 600–1450 °C lämpötilassa syvällä maankuorella, jopa miljoonien vuosien kuluessa. Tyypillisiä syväkivilajeja ovat graniitti, granodioriitti ja gabro. Kvartsia kiteytyy graniittisissa magmakivissä yleensä n. 20–60 %. Graniittiset kivet läpikäyvät usein termotektonisia

tapahtumia, jolloin esimerkiksi kvartsikiteisiin voi muodostua kidevirheitä tehden niistä epävakaita (Ponce ja Batic 2006). Syväkivet ovat karkearakeisia, ja niille tyypillisiä ominaisuuksia ovat suuret, paljaalla silmällä erotettavat kiteet sekä suuntautumattomuus. Pintakivet jäähtyvät ja kiteytyvät hyvin nopeasti magman purkautuessa maan pinnalle. Maanpinnalla magma jäähtyy suhteellisen nopeasti ja kiveen syntyy runsaasti pieniä kiteitä, jolloin muodostuu hienorakeista, vulkaanista magmakiveä. Jos magman jäähtyminen on todella nopeaa, ei kiteytymistä tapahdu lainkaan, vaan muodostuu amorfista vulkaanista lasia. Järjestäytymätön rakenne johtaa suureen sisäiseen vapaaseen energiaan, ja lisääntyneeseen liukoisuuteen. Magman SiO_2 -pitoisuus vaikuttaa magman juoksevuuteen. Alhaisen viskositeetin emäksisillä vulkaniiteilla (esim. basaltti) on alhainen SiO_2 -pitoisuus (45–52 %), jolloin ne usein basalttiset magmat virtaavat helposti ja muodostavat maan pinnalle suuria laavakenttiä. Happamien vulkaniittien SiO_2 -pitoisuus on suuri (yli 63 %) (esim. dasiitti, ryoliitti) ja ne ovat hyvin viskooseja, ja purkautuvat maan pinnalle usein räjähdysmaisesti muodostaen tefrasta koostuvia pyroklastisia kerrostumia, tuffeja. Pintakiville tunnusomaisia piirteitä ovat yksittäiset hajarakeet tiiviissä perusmassassa, kaasurakkulat ja juoksurakenne. Juonikivet kiteytyvät maankuoren yläosassa alle kahden kilometrin syvyydessä, ja niillä on usein havaittavissa ominaisuuksia pintakivistä ja syväkivistä. Esimerkiksi diabaasi on tyypillinen hienorakeinen juonikivi, kun taas pegmatiitti on hyvin karkearakeinen juonikivi.

Kiteytyvien mineraalien ja sulan magman välisiä reaktioita suljetussa systeemissä kuvataan Bowenin reaktiosarjoilla (Bowen 1922). Bowenin reaktiosarjat (epäjatkuva ja jatkuva) esittävät yleistävän mallin mineraalien kiteytymisestä jäähtyvässä magmassa laskevassa järjestyksessä magman lämpötilan suhteen. Epäjatkuva reaktiosarja sisältää ryhmän tummia, Fe- ja Mg-pitoisia mineraaleja: oliviini, ortopyrokseeni, klinopyrokseeni,

amfibolit ja biotiitti. Jäähdytymisen edetessä mineraalit reagoivat epäjatkevasti muodostaen sarjassa seuraavan mineraalin. Jatkuva reaktiosarja esittää plagioklaasimaasälvän kiteytymistä kalsiumpitoisesta anortiitista natriumpitoiseen albiittiin. Anortiitin ja albiitin välillä koostumus muuttuu jatkuvana sarjan yläosan 100 % Ca ja 0 % Na -koostumuksesta sarjan alaosan koostumukseen 0 % Ca ja 100 % Na. Kivilajien koostumus muuttuu SiO_2 -pitoisuuden noustessa reaktiosarjassa edetessä. Jos jäähtyvässä magmassa on korkea SiO_2 -pitoisuus, etenee reaktiosarja loppuun asti ja magmasta kiteytyy graniittinen kivi. Alhaisen SiO_2 -pitoisuuden magmasta kiteytyy gabroluokan kiviä.



Kuva 8. Bowenin reaktiosarja kuvaa mineraalien kiteytymisjärjestystä jäähtyvässä järjestyksessä, lämpötilan laskiessa SiO_2 -pitoisuus nousee. © Aku Heinonen

Bowenin reaktiosarja kuvaa magmakivien kemiallisen rapautumisen herkkyyttä, reaktiosarjan edetessä rapautumisherkkyys maanpinna olosuhteissa (matala lämpötila ja paine) laskee (Kähkönen ja Lehtinen 1998). Kivien rapautumisherkkyys on tällöin myös

analoginen SiO_2 -pitoisuuden kanssa. Korkeamman SiO_2 -pitoisuuden kivilajit ja mineraalit vastustavat rapautumista maanpinnan olosuhteissa paremmin. Goldichin dissoluutiosarja (Goldich 1938) kuvaa mineraalien tasapainotilaa maan pinnalla, ja samalla niiden kemiallisen rapautumisen herkkyyttä. Goldichin (1938) mukaan korkeassa lämpötilassa ja paineessa muodostuvat mineraalit ovat maan pinnan olosuhteissa epävakaampia ja ovat alttiimpia kemialliselle rapautumiselle kuin matalassa lämpötilassa ja paineessa muodostuvat mineraalit. Dissoluutiosarjan mineraalien rapautumisjärjestys on käänteinen Bowenin reaktiosarjan järjestykselle, viimeisenä kiteytyneet mineraalit rapautuvat ensimmäisenä.

Magmakivien tekstuuri kuvastaa sen mineraalirakeiden kiteytymisolosuhteita (painetta ja lämpötilaa). Kiteiden nukleaation ja kasvun määrä riippuu kiteen pinnan energiasta, sulan magman alijäähtymisen asteesta (engl. *degree of undercooling*) ja diffuusion (kemiallinen ja termien) määrästä (Winter 2014). Hitaasti jäähtyvissä systeemeissä tasapainotila pysyy vakaana, jolloin vähäinen alijäähtyminen suosii kiteiden kasvua nukleaation sijaan. Muodostuvat kiteet ovat isoja ja omamuotoisia, ja niillä on alhainen pintaenergia. Alhaisen pintaenergian kiteet ovat termodynaamisesti vakaita, ja niillä on heikko liukoisuus. Jos kivila jähdyt nopeasti, muodostuu huomattavasti alijäähtymistä ennen kuin kiteytyminen alkaa. Tällöin kiteiden nukleatio voimistuu kiteiden kasvun sijaan, ja muodostuu paljon pieniä kiteitä. Nopeasti kasvavalla kiteellä on suuri pintaenergia ja ne ovat termodynaamisesti epävakaat, joka johtaa suurempaan liukoisuuteen ja reaktiivisuuteen. Alhaisen pintaenergian kiteet ovat tasapainoisempia, kuin korkean pintaenergian kiteet. Yleensä varhaisessa vaiheessa muodostuvat kiteet kiteytyvät omamuotoisiksi nesteen ympäröimänä, kunnes niitä on muodostunut niin runsaasti, että ne ovat kontaktissa toisiinsa. Toisiinsa kosketuksissa olevista kiteistä muodostuu vain

osittain omamuotoisia, ja viimeisenä kiteytyvät vierasmuotoiset kiteet täyttämään tyhjiä välejä (Winter 2014).

Kiteiden esiintyminen luonnossa itsenäisinä kokonaisuuksina on harvinaista ja ne ovat pääosin kontaktissa viereiseen faasiin. Kahden kiteen välisen rajapinnan ominaisuudet (rakenne ja termodynaamiset ominaisuudet) eroavat kiteen ominaisuuksista. Rajapinnan atomit ovat epäjärjestyksessä ja heikommin sidottuja ja niillä on epätasapainoisia sidoksia. Kahden kiinteän aineen rajapintaan liittyvää energiaa kutsutaan pinnan vapaaksi energiaksi γ (J/cm²).

5.1.2. Metamorfiset kivet

Metamorfoituminen tarkoittaa aineen muuttumista kiinteässä tilassa uuteen, vakaampaan tasapainotilaan geologisissa systeemeissä (Kähkönen ja Lehtinen 1998). Metamorfoosiin johtaa muutos systeemin lämpötilassa ja paineessa. Kun kappaleen termodynaamiseen tasapainotilaan tulee häiriö, kappale pyrkii muuttamaan faasitasapainonsa vastaamaan uusia olosuhteita (Winter 2014). Kiven metamorfoituessa sen mineraalit muuttuvat rakenteellisesti kiteytymällä uudelleen toiseksi mineraaliksi. Tasapainoisen mineraaliseurueen metamorfoituessa niiden kemiallinen koostumus voi säilyä muuttumattomana. Mineralogisesti erilaisilla metamorfisilla kivillä voi olla yhtenäinen kemiallinen koostumus (Winter 2014).

Metamorfiset kivilajit voi tunnistaa niiden tekstuurista, mineraalisisällöstä ja rakenteesta. Metamorfiset kivilajit ovat yleensä suuntautuneita, mutta ne voivat olla myös massamaisia. Nämä samat ominaisuudet antavat myös viitteitä metamorfisten kivien

muodostumisolosuhteista (Winter 2014). Metamorfisia kivilajeja voi muodostua esimerkiksi vuorijonopoimutuksessa niiden joutuessa hirtovyöhykkeeseen, tai subduktiovyöhykkeessä kivien painuessa syvemmälle maankuoren sisälle. Yleisiä metamorfisia kivilajeja ovat esimerkiksi gneissit, migmatiitit, kvartsiitti, amfiboliitti ja liuskeet. Kiven kokeman metamorfoosin voimakkuutta voidaan ilmaista metamorfoosiasteen avulla. Metamorfoosiaste ei ota huomioon tarkkaa suhdetta lämpötila- ja paineolosuhteiden yhteyteen. Metamorfoosiaste muodostuu lämpötilan mukaan, mutta koska usein lämpötilan noustessa myös paine kasvaa, kasvaa paineen vaikutus aineeseen metamorfoosiasteen kasvaessa. Metamorfoosiasteen jaetaan muodostumislämpötilan mukaan korkean asteen metamorfoosiin, keskiasteen metamorfoosiin ja alhaisen asteen metamorfoosiin (Winter 2014). Metamorfoosiasteen noustessa kiveen kohdistuva metamorfoosi voimistuu. Korkean asteen metamorfoosin kivet sisältävät tyypillisesti maasälpää, kvartsia, pyrokseenia ja granaattia. Korkea lämpötila edistää uudelleenkiteytymistä, joka johtaa yleensä kiteiden koon kasvuun. Jos lämpötila nousee korkeammaksi kuin mineraalin tasapainotila sallii, epävakaaat mineraalit muuttuvat uusiksi, tasapainoisiksi mineraaleiksi.

Kivien metamorfoosiin liittyy useimmiten myös samanaikaisia deformaatioprosesseja, joilla on useampia mekanisme (Winter 2014). Deformaatio tarkoittaa jännityksen aiheuttamaa muutosta kiven tekstuurissa ja rakenteessa. Prosessit ovat riippuvaisia protoliitin ominaisuuksista, ja metamorfoitumisen olosuhteista. Yleisimmät deformaatioprosessit ovat kataklastinen virtaus, paineliukeneminen, kiteensisäinen plastinen deformaatio ja uudelleenkiteytyminen. Kataklastisessa virtauksessa kivi murtuu mekaanisesti, ja kappaleet ”liukuvat” ja kääntyvät virtauksenmukaisesti. Deformaatiossa muodostuu esimerkiksi breksioita ja kataklasteja. Paineliukenemista selittää

termodynamiikassa sovellettava Riecken periaate, jonka mukaan mineraalin liukoisuus on suurinta pisteessä missä ulkoinen paine on suurinta, ja kiteytyminen tapahtuu pisteessä missä ulkoinen paine on pienintä. Anisotrooppisen jännityksen kohdistuessa kiveen, materiaali liukenee suurimman paineen alla, siirtyy ja kiteytyy uudelleen alhaisen paineen alueella. Tämä johtaa metamorfisen kiven tekstuurin suuntautumiseen kohtisuoraan korkeimman suunnatun paineen suuntaa kohden. Kiteensisäisessä deformaatiossa kiderakenteen pysyvät muutokset aiheuttavat kidevirheitä, jotka heikentävät kiviä. Uudelleenkiteytyminen johtaa kiteiden rajapintojen siirtymiseen tai kiteensisäiseen rotaatioon (Winter 2014).

Muodonmuutoksen kokeneet kvartsikiteet ovat termodynaamisesti epävakaita ja niillä on deformaatiosta johtuvien kiderakennevirheiden vuoksi korkea vapaa energia (Ponce ja Batic 2006). Ohuthieessä deformatuneen kvartsikiteen voi tunnistaa aaltosammumisesta, pitkänomaisista alirakeista, alirakeiden synnyttämästä shakkilautarakenteesta tai muurilaastirakenteesta (Winter 2014).

5.1.3 Sedimenttikivet

Sedimenttikivet ovat muodostuneet rapautumisen vuoksi kallioperästä irronneesta kiviaineksesta kerrostumalla ja kovettumalla sedimentaatioprosesseissa. Sedimenttikiviä muodostuu myös eloperäisestä aineksesta kerrostumalla, tai saostumalla orgaanisesta tai kemiallisesta lähtöaineesta (Kähkönen ja Lehtinen 1998). Klastiset sedimenttikivilajit (hiekkakivet, savi- ja lietekivet, konglomeraatit ja breksiat) muodostuvat kerrostuneista, kestävästä rapautumistuotteista. Kestävä rapautumistuote on rikastunut kulutusta ja liukenemista kestävästä aineksista, varsinkin hiekka on usein rikastunut kvartista ja

kalimaasälvästä. Klastinen sedimenttikivi koostuu yleensä klasteista, matriksista (aines, jonka raekoko $\leq 30 \mu\text{m}$) ja ympäristöstä sedimentoitumisen jälkeen saostuneesta iskosaineesta (Kähkönen ja Lehtinen 1998). Piipitoinen iskostava aines voi koostua mikrokiteisistä kvartsista (sertti). Orgaaniset, biogeeniset ja biokemialliset sedimenttikivilajit ovat muodostuneet orgaanisen toiminnan tuloksena. Esimerkiksi osa kalkkikivistä on muodostunut kuolleiden eliöiden (esimerkiksi piilevien) tukirankojen ja karbonaattilietteen kerrostumina. Tällaiset kalkkikivet sisältävät mikro- tai kryptokiteistä piidioksidia. Kemiallisesti saostuneet sedimenttikivilajit ovat muodostuneet maa- ja kallioperästä liuoksiin liuenneesta aineesta saostumalla, kuten ooliittinen kalkkikivi, tai haihtumalla evaporiiteiksi kuten suolakerrokset (Kähkönen ja Lehtinen 1998). Hiekkakivet sisältävät yleensä 65-95 % piidioksidia, mutta kalkkikivet ja evaporiitit eivät juurikaan sisällä piidioksidia.

5.2 Kivien reaktiivisuuden muodostuminen

Kiviä muodostavat geologiset prosessit pyrkivät aina kohti alhaisimman mahdollisen energian tasapainotilaa (Anderson 2005). Kivien reaktiivisuus muodostuu pääasiallisesti kiven pinnan ominaisuuksista, sillä kiteen pinnan rakenne on erilainen kuin sen sisäosa, ja liuottavan nesteen ja mineraalin vuorovaikutuspinta on pääasiallisesti kiteen pinnalla. (Lüttge ja Arvidson 2008). Mineraalien yleisimpiä kemiallisia reaktiota ovat nestevälitteinen liukeneminen ja saostuminen (Konrad-Schmolke et al. 2018). Liukeneminen (dissoluutio) on kineettinen prosessi, missä kiinteän aineen kiderakenteesta liukenee liuokseen partikkeleita, molekyylejä tai ioneita. Aineen liukoisuus on saturoituneen liuoksen konsentraatio tietyssä lämpötilassa ja paineessa, liukoisuus määrittelee maksimikonsentraation. Liukenemista ja saostumista muodostuu

myös liuoksessa, missä liuotin ja kiinteä aine ovat tasapainossa (Wolthers 2015). Yleisin tapa mitata mineraalin liukoisuutta on mitata liukenevan aineen konsentraation kasvua liuoksessa ajan funktiona (Brantley 2008). Kivilajien liukoisuus sementtipastassa voi kontrolloida alkalikiviainesreaktion nopeutta (Rajabipour et al. 2015), jolloin kivilajien liukoisuuden määrittäminen niiden ominaisuuksien (kemiallinen koostumus, mineraalikoostumus, pinnan ominaisuudet) ja olosuhteiden (betonin huokosneste, paine ja lämpötila) funktiona on tärkeää. Kivilajien ominaisuudet riippuvat niiden mineraalikoostumuksesta, raekoosta, rakeiden muodosta, rakeiden suuntauksesta ja yhteenliittymistavasta, tiheydestä, huokoisuudesta ja rapautuneisuudesta.

5.3 Kidevirheet

Kiderakenteiden virheet ovat yleisiä, sillä aineen atomien säännöllinen järjestys on harvoin täydellistä (Lüttge ja Arvidson 2008). Poikkeamaa kiteen atomien säännöllisessä järjestyksessä kutsutaan kidevirheeksi. Mineraalin pinnan reaktiivisuus määrittyy osittain sen kiteiden dislokaatioiden mukaan, suuri määrä dislokaatioita johtaa reaktiiviseen pintaan (Anderson 2005, Lüttge ja Arvidson 2008).

Kidevirheitä voi muodostua kivilajien kiteytymisessä (magmaakivi) ja deformaatiossa (metamorfinen kivi). Kidevirheet voivat olla tasovirheitä, pistemäisiä (vakanssi eli aukko kidehilassa) tai viivamaisia (dislokaatio eli lineaarinen virhe). Dislokaatiot ovat yksiulotteisia kidevirheitä, missä kiderakenteessa atomit ovat poistuneet paikaltaan lineaarisesti, viivamaisesti. Myös amorfisessa aineessa voi esiintyä rakennevirheitä, kuten amorfisessa piidioksidissa (Anderson 2005). Vakanssin täyttyminen vieraan

alkuaineen atomilla aiheuttaa kidehilaan epäpuhtauden, tätä kutsutaan substituutiovirheeksi. Substituutiovirheet voivat muuttaa kiteen sähkövarausta.

Kiteen morfologia heijastaa sen muodostumisympäristön olosuhteita. Luonnolliset systeemit sisältävät aina epäpuhtauksia ja virheitä (Anderson 2005). Yleisesti mineraalit sisältävät huomattavasti erilaisia kidevirheitä. Yksi kuutiomillimetrin (mm^3) kokoinen kvartsikide sisältää $2,7 \times 10^{19}$ (Si ja O) atomia, jolloin mahdollisuuksien määrä kidevirheille on huomattava (Lüttge ja Arvidson 2008). Ehjä kiderakenne muodostuu alhaisen entropian systeemeissä, mutta luonnolliset systeemit pyrkivät kohti suurinta entropian määrää. Tilastollisesti on todennäköisempää kiteelle olla epäjärjestäytynyt, kuin järjestäytynyt (Lüttge ja Arvidson 2008).

6. KESKUSTELU

6.1 Suomalaisen kiviaineksen yleispiirteet

Suomen kallioperä kuuluu Fennoskandian kilpeen, joka on yksi maailman vanhimpia peruskallioalueita. Suurin osa Suomen kallioperästä on muodostunut jo arkeaisella ajalla 3100–2500 miljoonaa vuotta sitten ja varhaisproterotsooisella ajalla 1930–1800 miljoonaa vuotta sitten (Korsman ja Koistinen 1998). Itä- ja Pohjois-Suomen arkeinen kallioperä sisältää gneissejä, migmatiitteja ja hajanaisia vihreäkivivyöhykkeitä. Vihreäkivivyöhykkeitä on erityisesti Itä-Suomen alueella Kainuussa kapeina jaksoina muiden arkeisten kivilajien välissä (Korsman ja Koistinen 1998). Varhaisproterotsooinen kallioperä sisältää graniitteja, kvartsiitteja, liuskeita,

migmatiitteja ja vulkaniitteja. Varhaisproterotsooisin ajan Svekofennisessä saarikaarityyppisessä orogeeniassa muodostui poikkeuksellisen paljon syväkiviä, ja maankuoren yläosien kohonnut lämpötila muuttaa alun perin kerrostuneet vulkaniitit ja sedimentit erilaisiksi liuskeiksi ja gneisseiksi. Suurin osa Ruotsin kallioperästä kuuluu tähän samaan alueeseen (Korsman ja Koistinen 1998). Etelä-Suomen rapakivigraniitit ovat muodostuneet anorogeenisesti 1650–1540 miljoonaa vuotta sitten intrusiivisina magmakivimuodostumina noin 5–30 km:n syvyydessä. Mesoproterotsooisena aikana muodostui myös kalkki-, hiekka- ja savikiviä sedimenttikivikerrostumina ja konglomeraatteja sorasta. Näitä kerrostumia löytyy Oulusta, Satakunnasta ja Keski-Ruotsin länsiosista (Korsman ja Koistinen 1998). Suomen kallioperän kivilajikoostumus prosenttiosuuksina on esitetty Taulukossa 4 (Korsman ja Koistinen 1998).

Taulukko 4. Suomen kallioperän kivilajikoostumus (Korsman ja Koistinen 1998).

Kivilajityypit	Kivilajit	%-osuus
Felsiset magmakivet	Graniitti, granodioriitti, kvartsi-dioriitti	53 %
Migmatiitit	Esim. graniitin ja gneissin seos	22 %
Liuskeet	Fylliitti, kiilleliuske, kiillegneissi	9 %
Mafiset magmakivet	Gabbro, diabaasi, amfiboli	8 %
Metamorfiset hiekkakivet	Kvartsiitit ja hiekkakivet	4 %
Metamorfiset kivet	Granuliitit	4 %
Sedimenttikivet	Kalkkikivet	0,1 %

6.1.1 Luonnonsora

Suomen maaperä, eli irtainten maalajien kerrokset, on kerrostunut kvartaarikaudella viimeisen 2,5 miljoonan vuoden aikana. Kvartaarikerrostumat ovat pääosin muodostuneet viimeisimmän jääkauden (Veiksel jääkausi 115000 – 11500 vuotta sitten) loppuvaiheessa ja sen jälkeen (Salonen et al. 2006). Suomessa kerrostunut luonnonsora on yleisimmin glasiaalisedimenttejä, esimerkiksi moreenia on pintamaalajeistamme noin 53% (Salonen et al. 2006). Glasiaalisedimentit ovat jäätikön edustalle tai pohjalle kerrostuneita moreeneja, tai jäätikön edustalle ja reunalle sulamisvesien kerrostamia glasifluviaalisia sedimenttejä.

Moreeni on jäätikön kuljettamaa kiviainesta, joka koostuu hienorakeisesta matriisista ja karkearakeisista, pyöristyneistä klasteista. Moreenin kivilajikoostumus koostuu sen lähtöalueen kallioperän kivilajikoostumuksesta, mutta on usein hyvin tasaisesti sekoittunutta. Kivilajien paikallisuus lisääntyy kerrostuman pohjaa kohti (Salonen et al. 2006). Suurin osa suomalaisista moreenikerrostumista on pohjamoreenia, joka on kerrostunut jäätikön pohjaosissa kasaantumalla. Pohjamoreeni on usein tiiviisti pakkautunutta ja lajittumatonta. Pintamoreeni on kulkeutunut jäätikön sisällä tai pinnalla, ja kerrostuu sulamalla tai valumalla jäätikön kaltevalta pinnalta. Pintamoreeni on pakkautunut löyhemmin, ja on huomattavasti lajittuneempaa ja heterogeenisempää.

Sora- ja hiekkakerrostumat ovat selkeästi lajittuneita, jäätikön sulamisvesien kuljettaman moreeniatteen kerrostumia (Salonen et al. 2006). Jäätikköjokien virtaava vesi kuluttaa ja lajittelee kiviaineksen kerrostaen sen kerrostumisympäristölleen luoneenomaiseksi sedimentiksi. Pitkittäisharjuihin kerrostuu jäätikköjokien kuljettama ja lajittama

harjuaines, ja jäätikön edustalle kasaantuu osittain myös moreenista koostuvat reunamuodostumat. Nämä glasifluviaaliset sedimentit ovat hyvin lajittuneita, ja tyypillisesti raekokojakauma vaihtelee kerrostumisympäristön mukaisesti (Salonen et al. 2006). Kerrosrakenteet ovat usein selkeästi havaittavissa poikkileikkauksissa. Glasifluviaalisista sedimenteistä puuttuu hienoraakesin aines, sillä se on kulkeutunut jäätikköjokien mukana ja kerrostunut lopulta virtauksen loppuessa vesistöjen pohjalle hietana, hiesuna ja savena (Salonen et al. 2006).

Rakeita kuluttavien prosessien laatu ja voimakkuus määrittävät rakeiden muodon ja rapautuneisuuden. Sedimentaatioprosessit erilaistavat sedimenttien geokemiallisia ominaisuuksia, kuten alkuainepitoisuuksia (Salonen et al. 2006). Sedimenttien mineraalikoostumus on voimakkaasti riippuvainen reakoosta ja lajittuneisuudesta. Karkearakeinen, lajittumaton moreeni vastaa mineraalikoostumukseltaan jäätikön tulosuunnan kallioperän koostumusta (Salonen et al. 2006). Sedimentaatioprosessien tuloksena hiekkasedimentit ovat usein rikastuneita kulutusta kestävästä mineraaleista, kuten kvartsista. Kvartsihiekkassa on kvartsia yli 65 %, eniten kvartsia on hiekassa, jonka fraktio on 0,2 – 0,6 mm (Salonen et al. 2006).

6.1.2 Kalliomurske

Kalliomurske on osittain teollisesti valmistettua luonnonkiviainesta. Se valmistetaan räjäyttämällä kalliosta irti louhetta ja murskaamalla kiviaines, lopputuote seulotaan haluttuun raekokoon. Kiviaineksen laatuluokittelu tehdään sen lujuusluokan ja geologisten ominaisuuksien mukaan (Väänänen 2012). Betonikiviaineksen testausta

ohjataan standardilla SFS-EN 12620+A1 (Suomen Standardoimisliitto SFS ry N.d.). Kiviaineksesta määriteltäviin geologisiin ominaisuuksiin luetaan kivilajimäärittely, mineraalikoostumus, raekoko, rakenne, suuntautuneisuus ja rapautumisaste. Kiviaineksen käyttökohde määrittelee laatuluokan vaatimuksen. Kiviaineksen laatu perustuu laatuluokittelun lisäksi myös tuotantoprosessin vaiheisiin (louhinta, murskaus ja seulonta) ja lopputuotteen käsittelyyn (varastointi ja kuljetus).

6.2 Reaktiivisen kiviaineksen tutkimus

EU:n osittain rahoittamassa PARTNER-projektissa (Lindgård et al. 2010) on tutkittu RILEM:in (International Union of Laboratories and Experts in Construction Materials, Systems and Structures) kehittämien kiviainestestien sopivuutta reaktiivisen kiviainesmateriaalin tunnistamiseen. Tutkittavat kiviainestestejä oli esimerkiksi petrografinen testimenetelmä, kiihdytetty laastiprismatesti, betoniprismatesti, ja kiihdytetty betoniprismatesti. PARTNER-projektin lopputuloksena tehokkaimpaa testimetodia pidettiin kiihdytettyä laastiprismakoetta ja kiihdytettyä betoniprismatestiä. Petrografista testimenetelmää pidettiin mahdollisesti nopeampana, ja keskimäärin tehokkaampana testimenetelmänä, mutta sen heikkoutena oli testitulosten laboratoriokohtainen epä johdonmukaisuus (Lindgård et al. 2010). Laboratoriot tunnistivat kivilajit yhtenäisesti, mutta kivilajien reaktiivisuuden luokittelu vaihteli huomattavasti laboratorioiden kesken. Kokonaistuloksissa RILEM:in kiviainesten testeissä tunnistettiin parhaiten nopeasti reagoivat kivilajit (reagoivat 5–20 vuodessa), mutta hitaasti reagoivien kivilajien (reagoivat vasta 15–20 vuoden jälkeen) tunnistamiseen tarvitaan kehittyneempiä testejä (Lindgård et al. 2010).

Appelquistin et al. (2013) tutkimuksessa testattiin kivilajinäytteitä Etelä-Ruotsista. Kivilajinäytteet luokiteltiin tulosten perusteella kolmeen luokkaan: reagoimattomat kivilajit, mahdollisesti reaktiiviset kivilajit ja hyvin reaktiiviset kivilajit. Reagoimattomiin kivilajeihin luokiteltiin karkea- ja hienorakeiset, deformatumattomat granitoidit. Mahdollisesti reaktiivisiin kivilajeihin luokiteltiin hienorakeiset metavulkaniitit ja mikrokiteistä tai deformatunutta kvartsia sisältävät, heterogeenisesti deformatuneet granitoidit. Hyvin reaktiivisiin kivilajeihin luokiteltiin metavulkaaniset kivet, korkean asteen metamorfoosin gneissit, myloniitit ja hiekkakivet. Ruotsin kallioperän koostumus on samankaltainen Suomen kallioperän kanssa, ja Lahdensivu et al. (2018) ehdottaakin, että mahdolliset eroavaisuudet suomalaisten ja ruotsalaisten reaktiivisten kivilajien välillä ovat enemmän nomenklatuurisia kuin geologisia, lukuun ottamatta erityisesti Skånen fanerotsooisia hiekkakivikerrostumia (Nilsson ja Peterson 1983).

Vahanan Rakennusfysiikka Oy on vuosina 2011–2018 tutkinut Suomessa alkalikiviainesreaktiota betoninäytteistä tehdyistä ohuthienäytteistä. Näissä näytteissä reaktiivinen kivilaji on ollut tumma, hienorakeinen liuske (49 %), kvartsipitoinen, hienorakeinen kivi (21 %), deformatunut graniitti (19 %) tai muu kivilaji (19 %) (Pyy, 2018). Lahdensivu et al. (2018) mukaan alkalikiviainesreaktioissa useimmiten raportoitu reaktiivinen kiviaines on raportoitu olevan graniittia, gneissia, kvartsiittia tai liusketta.

Lahdensivun et al. (2018) mukaan graniitin suuri määrä petrografisten tutkimuksen tuloksissa johtuu todennäköisesti kivilajitunnistuksen vaikeudesta. Ohuthienäytteestä graniitti voi olla vaikea erottaa graniittisesta gneissistä tai migmatiitista. Kivilajien tunnistaminen ei ole yksikertaista, ja tutkittavan näytteen mittakaava voi merkittävästi

vaikuttaa tulokseen. Esimerkiksi kalliopaljastumalta graniitin ja gneissin ero on selkeä. Ohuthienäytteessä kivilajikappale esitetään murskattuna millimetrien kokoisena kappaleena, jolloin kivilajitunnistus voi jäädä puutteelliseksi.

Kalliopaljastumalla voi metrin sisällä olla useampaa kivilajia. On myös huomionarvoista, että kalliopaljastuma on usein kaksiulotteinen havaintopinta, mutta kivilajien vaihtuvuus esiintymässä on kolmiulotteista.

6.2.1 Pessimaalinen määrä kiviainesta

Betoni- ja alkalikiviainesreaktiotutkimuksissa käytetään termiä pessimum alkalireaktiivisen kiviaineksen yhteydessä. Pessimum selvennetään tarkoittavan optimin (optimaalinen) vastakohtaa, vähiten suotuista olosuhde elävän organismin selviytymiselle (Merriam-Webster N.d.). Latinasta (pessimus) suomeksi käännettynä se tarkoittaa huonointa, pessimaalinen (Merriam-Webster N.d.). Stanton osoitti jo 1940-luvulla, että tietty määrä reaktiivista kiviainesta betonin kokonaiskiviainesmäärästä aiheuttaa betonissa suurimman laajenemisen, ja reaktiivisen kiviaineksen osuuden lisääminen tai vähentäminen vähensi laajenemista. Tämä tietty määrä kiviainesta, joka toteuttaa suurimman laajenemisen, kuvataan olevan pessimaalinen määrä. Stanton osoitti myös, että tietyllä reaktiivisella kiviaineksella oli tietty raekoko, missä laajeneminen on suurinta, ja raekoon muuttaminen pienemmäksi tai suuremmaksi vähensi laajenemisen määrää. Pessimum ratio–suhdeluvulla tarkoitetaan sitä reaktiivisen kiviaineksen prosenttiosuutta kiviaineksesta, millä saadaan suurin laajeneminen aikaiseksi (Stanton 1940).

6.3 Sementtipastan alkalisuus

Sementin alkalit (Na ja K) voivat olla sementissä helposti liukoisine sulfaatteina (K_2SO_4 ja Na_2SO_4) tai ne voivat olla sidottuina silikaatteihin ja aluminaatteihin (Leeman ja Lothenbach 2008). Sementtipastan alkalisuuteen vaikuttaa sementin lisäksi betonin kiviaineksesta liukenevat alkalit (Constantiner ja Diamond 2003). Alkaleita liukenee betonin huokosveteen maasälvistä ja muista alkalisista mineraaleista, ja lienneet alkalit osallistuvat alkalikiviainesreaktioon. Sementin alkalit ovat peräisin raaka-aineista, kalkkikivestä ja mahdollisesti kiertoilmauunin polttoaineena käytettävän hiilen savukaasuista. Raaka-aineen koostumuksesta riippuen sementtiklinkkeriin voi rikastua joko kaliumia, natriumia tai molempia (Poole 1992). Sementtiklinkkerin lopullinen alkalipitoisuus riippuu kuitenkin sementin valmistuksen prosesseista. Alkalifaasit ovat volatiileja sementtiuunin lämpötiloissa ($> 1450\text{ °C}$), ja noin 50 % raaka-aineen alkaleista höyrystyy savukaasuiksi polttoprosessissa. Korkeammat polttolämpötilat johtavat suurempaan höyrystymismäärään, ja johtavat matala-alkalisempaan sementtiin. Sementtitehtaan savukaasut johdetaan usein polttoprosessin alkuvaiheeseen esilämmittämään raaka-aine sykloneissa, jolloin runsaspölyinen savukaasu tiivistyy raaka-aineeseen. Raaka-aineeseen sitoutumaton savukaasun pöly sitoutuu suodattimiin. Nykyaikaisessa sementtitehtaassa vaatimukset päästövähennyksistä johtavat kiertoilmauunin polttolämpötilan laskuun ja päästötuotteiden kierrättämiseen polttoprosessissa.

Sementin alkalipitoisuus (Na ja K) ilmoitetaan yleensä natriumoksidin (Na_2O) ekvivalenttina (Na_2O_{EQ}) painoprosenttiosuutena kaavalla:

$$\text{Na}_2\text{O}_{\text{EQ}} = \text{Na}_2\text{O} \% + 0,658 \text{ K}_2\text{O} \% \quad (14)$$

missä kerroin 0,658 vastaa suhdelukua natriumoksidin (61,98 g) ja kaliumoksidin (94,20 g) moolimassoissa. Sementin alkalisuus esitetään $\text{Na}_2\text{O}_{\text{EQ}}$ painoprosenttiosuutena, betonin alkalisuus esitetään $\text{Na}_2\text{O}_{\text{EQ}}$ kg/m³.

Natriumoksidin ekvivalentin käyttäminen sementin alkalisuuden kuvaamiseen on kyseenalaistettu kirjallisuudessa, sillä se olettaa natriumin ja kaliumin käyttäytyvän sementtipastan huokosvedessä yhtäläisesti ja voi olla harhaanjohtavaa (Leemann ja Lothenbach 2008, Broekmans 2012). Kationit lisäävät kvartsin liukoisuutta, mutta natriumin on osoitettu voimistavan liukoisuutta enemmän kuin kaliumin (Dove ja Rimstidt 1994, Dove 1999).

Sementin alhainen alkalipitoisuus on osoitettu olevan yhteydessä betonin alhaisempaan halkeiluun (Wigum et al. 2006). Ruotsalainen sementin ja betonin tutkimusinstituutti (The Swedish Cement and Concrete Research Institute, CBI) suosittelee käyttämään kosteudelle altistuvan rakenteen betonissa sementtiä, jonka $\text{Na}_2\text{O}_{\text{EQ}}$ on enintään 0,60 % (Appelquist et al. 2017). Vastaavasti betonissa alkalipitoisuus saa olla enintään 3,0 kg/m³ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{EQ}}$, ja jos kohde altistuu tiesuolalle, on vastaava luku 2,5 kg/m³ $\text{Na}_2\text{O}_{\text{EQ}}$. Käytännössä rajoitus määrää betonissa käytettävän sementtiä enintään 500 kg/m³. Suosituksessa mainitaan myös reaktiivisen kivilajin rajoitus enimmilleen 15 % kiviaineksesta ja sementissä tulisi olla lisättynä lentotuhkaa, masuunikuonaa tai mikrosilikaa (Lindgård et al. 2018). Suomessa valmistettujen sementtien $\text{Na}_2\text{O}_{\text{EQ}}$ on yleensä 0,80–1,35 %, yleisimmin käytetyn sementin $\text{Na}_2\text{O}_{\text{EQ}}$ on 1,10 % (Lahdensivu et al. 2018).

Ruotsissa sementin valmistusmenetelmien muutos märkämenetelmästä kuivamenetelmään tapahtui suunnilleen samanaikaisesti Suomen kanssa 1970-luvun alussa. Aikaisemmin Ruotsissa valmistettiin märkämenetelmällä matala-alkalista sementtiä (0,40–0,85 % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{EQ}}$), ja esimerkiksi suuret patorakenteet valmistettiin käyttämällä sementtiä CEM I, jonka alkalipitoisuus oli 0,40 % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{EQ}}$. 1970-luvulla sementin valmistusmenetelmä vaihdettiin märkämenetelmästä kuivamenetelmään, ja sementin alkalipitoisuus oli 1,20 % $\text{Na}_2\text{O}_{\text{EQ}}$. Ensimmäiset alkalikiviainesreaktion aiheuttamat vauriot ruotsalaisissa betonirakenteissa havaittiin jo vuonna 1975, mutta ongelman laajuus tunnistettiin vasta 1990-luvun alkupuolella. Todennäköisesti alkalikiviainesreaktion havaitseminen vasta 1990-luvulla johtuu hitaasti reagoivasta kiviaineksesta, jolloin vahingollisen reaktion käynnistymiseen ja etenemiseen on kulunut jopa 30 vuotta (Lindgård et al. 2018).

7. JOHTOPÄÄTÖKSET

Alkalikiviainesreaktio on kompleksinen, ja ajankohtainen betonin vaurioitumismekanismi. Alkalikiviainesreaktio on vaurioittanut Suomessa betonirakenteita, kuten siltoja, uimahalleja ja asuinrakennuksia. Reaktion tutkimus on haastavaa, sillä vaurioiden muodostumiseen voi kulua huomattavan pitkä aika, ja betonin komponenteissa on alueellista ja globaalia vaihtelua.

Alkalikiviainesreaktioon vaikuttavista tekijöistä tärkein on reaktiivinen kiviaines. Reaktiivisessa kiviaineksessa piidioksidin kiderakenteessa voi olla kidevirheitä, tai se on

amorfista. Piidioksidin ja kvartsin liukeneminen on riippuvaista lämpötilasta ($> 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) ja pH:sta ($\text{pH} > 6$). On kuitenkin huomionarvoista, että piidioksidia on kvartsin lisäksi lähes poikkeuksetta jokaisessa betonin kiviaineskappaleessa. Lähes kaikki kivilajit ovat silikaattimineraalien heterogeenisiä seoksia, silikaattimineraalit muodostavat maankuoresta noin 90 %. Esimerkiksi graniitin kemiallisesta koostumuksesta noin 75 % on tyypillisesti piidioksidia. Tulevaisuudessa olisi hyödyllistä tunnistaa, kuinka paljon piidioksidia liukenee silikaattimineraalien muista mineraaleista, kuin kvartsista.

Ilmastonmuutoksen vaikutuksesta alkalikiviainesreaktiolta suojaavat sääolosuhteet Suomessa ovat heikkenemässä, ja muutos kohti lämpimämpää ja kosteampaa ilmastoa altistaa rakennuskantaa ja –materiaaleja alkalikiviainesreaktion yhä nopeammalle muodostumiselle.

Alkalikiviainesreaktion kannalta luonnonsora on betonin kiviaineksena teoriassa turvallisempaa, sillä rapautuneella kiviaineksella on pienempi liukoisuus, kun rapautumattomalla kiviaineksella, koska reaktiivisen pinnan progressiivinen ehtyminen heikentää liukoisuutta. Toistaiseksi tästä ei kuitenkaan ole vielä näyttöä alkalikiviainesreaktion tutkimuksessa. Kalliomurskeen käytön määrä betonin kiviaineksena on kasvamassa, sillä soravarannot ovat ehtymässä, ja soranottolupien saanti on vaikeutunut. Murskatun piidioksidipitoisen kiven tuoreesta murtopinnasta liukenee aina piidioksidia, kiven atomitason rakenne ja olosuhteet (kosteus, lämpötila, pH) määrittelevät liukoisuuden. Hyvälaatuiseksi luokitellun suomalaisen kalliokiviaineksen reaktiivisuutta ei tutkielman havaintojen perusteella ole syytä vähätellä.

8. KIITOKSET

Haluan osoittaa suurimmat kiitokseni ohjaajilleni dosentti Aku Heinospelte ja FT Elina Lehtoselle. Heidän palautteensa ja tukensa olivat korvaamattomia, ja olen kiitollinen, että juuri he ohjasivat työtäni. Lisäksi haluan kiittää siskojani Minna Ruohoa ja Niina Ruohoa tsempeistä, ja puolisoani Ilmari Hämäläistä loputtomasta painostuksesta.

9. VIITTEET

- Alsop, P. A., Hen, H., Chin-Fatt, A.L., Jackura, A.J., McCabe, M.I. ja Tseng, H.H. 2001. The Cement Plant Operations Handbook. The concise guide to cement manufacture. 3rd Edition. International cement Review, United Kingdom. Sivulla vierailtu 14.4.2020. https://www.academia.edu/35329078/Cement_plant_operation_handbook
- Anderson, G. M. 2005. Thermodynamics of natural systems. Cambridge University Press. 672 s.
- Appelquist, K., Trägårdh, J., Döse, M., & Göransson, M. 2013. Alkali silica-reactivity of Swedish aggregates used for concrete. In Proceedings, Nordic-Baltic workshop on Alkali aggregate reactions (AAR) in concrete, Riga, Latvia, 41–54.
- Appelquist, K., Trägårdh, J. ja Mueller, U. 2017. An ASR-preventive strategy for durable concrete in Sweden. 14th International Conference on Durability of Building Materials and Components. 137 s.
- Betoniteollisuus ry, N.d. Perustietopaketti. Sivulla vierailtu 19.5.2018 <http://betoni.com/tietoa-betonista/perustietopaketti/>
- Bowen, N. L. 1922. The reaction principle in petrogenesis. The Journal of Geology, 30, 177–198.
- Brantley, S. L. 2008 Kinetics of Mineral Dissolution. Teoksessa: Brantley, S. L., Kubicki J. D., ja White A.F. (toim) Kinetic of water-rock interaction. New York, Springer Verlag. 833 s.
- Broekmans, M. 2012. Deleterious reactions of aggregate with alkalis in Concrete. Teoksessa: Reviews in Mineralogy & Geochemistry, 74, 279–364
- Chénier, J.O., Komljenovic, D., Gocevski, V., Picard, S. ja Chrétien, G. 2012. An approach regarding aging management program for concrete containment structure at the Gentilly-2 nuclear power plant. 33rd Annual Conference of the Canadian Nuclear Society, Saskatoon, Kanada. 1013, 126 s.
- Constantiner, D. ja Diamond, S., 2003. Alkali release from feldspars into pore solutions. Cement and Concrete Research, 33, 549–554.

- Dove, P.M. ja Rimstidt, J.D. 1994. Silica-Water Interactions. Teoksessa: Heaney, P. J., Prewitt, C. T., ja Gibbs, G. V. (toim). Silica: Physical behavior, geochemistry, and materials applications. Mineralogical Society of America, Washington, D.C, 29, 259–297.
- Dove, P.M. ja Icenhower, J. 1997. Kinetic and thermodynamic controls on silica reactivity: an analog for waste disposal media. Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals, Mineralogical Society of America. 235–290.
- Dove, P. M. 1999. The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3715–3727.
- Du, Q., Freysz, E., & Shen, Y. R. 1994. Vibrational spectra of water molecules at quartz/water interfaces. *Physical Review Letters*, 72, 238 s.
- Finnsementti Oy, N.d. Suomalainen sementti-opas. Sivulla vierailtu 19.5.2018. http://www.finnsementti.fi/files/pdf/FS_Suomalainen_sementti_kirjanen_071112.pdf
- Fournier, R. O. ja Rowe, J. J. 1977. The solubility of amorphous silica in water at high temperatures and high pressures. *American Mineralogist*, 62, 1052–1056.
- Gaines, R. V., Dana, J. D., & Dana, E. S. 1997. Dana's new mineralogy: The system of mineralogy of James Dwight Dana and Edward Salisbury Dana, 8th edition. Wiley. 1872 s.
- Glasser, L. D., ja Kataoka, N. 1981. The chemistry of alkali-aggregate reaction. *Cement and concrete research*, 11, 1–9.
- Goel, A. 2018. Structure of the Electrical Double Layer at the Silica Nanoparticle-Electrolyte Water Interface. ETH Zurich. 123 s. (Väitöskirja)
- Goldich, S. S. 1938. A study in rock-weathering. *The Journal of Geology*, 46, 17–58.
- Grattan-Bellew, P. E., Mitchell, L. D., Margeson, J., ja Min, D. 2010. Is alkali-carbonate reaction just a variant of alkali-silica reaction ACR= ASR? *Cement and Concrete Research*, 40, 556–562.
- Guthrie, G. D. ja Carey, J. W. 2015. A thermodynamic and kinetic model for paste-aggregate interactions and the alkali-silica reaction. *Cement and Concrete Research*, 76, 107–120.
- Haha, M.B., Gallucci, E., Guidoum, A. ja Scrivener, K. L. 2007. Relation of expansion due to alkali silica reaction to the degree of reaction measured by SEM image analysis. *Cement and Concrete Research*, 37, 1206–1214.
- Heaney, P. J. 1994. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. Teoksessa: Heaney, P. J., Prewitt, C. T., ja Gibbs, G. V. (toim). Silica: Physical behavior, geochemistry, and materials applications. Mineralogical Society of America, Washington, D.C, 29, 1–32.
- Harju, J. 2017. Tapiolan uimahalli, betonirakenteiden lisätutkimus. Tutkimusselostus 21200309/1. Contesta Oy/ Espoon Kaupunki Tilapalvelut-liikelaitos. 5 s.
- Helsingin kaupungin rakennusvirasto, 2009. Helsingin ekologisesti kestävä rakentamisen ohjelma A, Julkiset palvelurakennukset. Verkojulkaisu. 95 s. Sivulla vierailtu 3.3.2020. http://fi.opasnet.org/fi/wiki/images/e/e5/EkoRak_ohjelma_A_osa_2009.pdf
- Hobbs, D. W. 2001. Concrete deterioration: causes, diagnosis, and minimising risk. *International Materials Reviews*, 46, 117–144
- Ichikawa, T., ja Miura, M. 2007. Modified model of alkali-silica reaction. *Cement and Concrete research*, 37, 1291–1297.
- Juenger, M. C. G. ja Ostertag, C. P. 2004. Alkali-silica reactivity of large silica fume-derived particles. *Cement and concrete research*, 34, 1389–1402.
- Jylhä, K., Ruosteenoja, K., Räisänen, J. & Fronzek, S. 2012. Ilmasto. Julkaisussa: Ruuhela, R. (toim.). Miten väistämättömään ilmastomuutokseen voidaan varautua? -

- yhteenveto suomalaisesta sopeutumistutkimuksesta eri toimialoilla. Maa- ja metsätalousministeriö, Helsinki. MMM:n julkaisuja 6, 16–23.
- Katayama, T. 2010. The so-called alkali-carbonate reaction (ACR)—Its mineralogical and geochemical details, with special reference to ASR. *Cement and Concrete Research*, 40, 643–675.
- Keinonen, J. 2010. Materiaalifysiikka I luentomateriaali, Helsingin Yliopisto, Fysiikan laitos. Sivulla vierailtu 11.03.2020
<https://prujut.files.wordpress.com/2010/11/materiaalifysiikka-i-2010-luento-6-kidevirheet.pdf>
- Komonen, J. 2010. Betonirakenteiden kutistuminen ja halkeamien ehkäisy. *Rakentajain kalenteri*, 428–439.
- Konrad-Schmolke, M., Halama, R., Wirth, R., Thomen, A., Klitscher, N., Morales, L. Schreiber, A. ja Wilke, F. D. 2018. Mineral dissolution and reprecipitation mediated by an amorphous phase. *Nature communications*, 9, 1–9.
- Korsman, K. ja Koistinen, T., 1998. Suomen kallioperän yleispiirteet. Teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, P., & Rämö, T. (toim). Suomen kallioperä, 3000 vuosimiljoonaa. Helsinki, Suomen Geologinen Seura ry., 93–104
- Kurdowski, W. 2014. *Cement and concrete chemistry*. Springer Science & Business. 705 s.
- Kähkönen, Y. ja Lehtinen, M. 1998. Geologian peruskäsitteitä. Teoksessa: Lehtinen, M., Nurmi, P., & Rämö, T. (toim). Suomen kallioperä, 3000 vuosimiljoonaa. Helsinki, Suomen Geologinen Seura ry., 24–90
- Lahdensivu, J. 2010. Julkisivujen ja parvekkeiden kestävyys muuttuvassa ilmastossa. Helsinki, Suomen Ympäristö 17, Ympäristöministeriö, 68 s.
- Lahdensivu, J., & Aromaa, J. 2014. Betonin alkalikiviainesreaktiosta kärsivän uima-altaan korjaus. *Betoni* 84, 46–52
- Lahdensivu, J., ja Husaini, D. 2015. Alkalikiviainesreaktio Etelä-Suomen silloissa. Espoo, *Betoni* 85, 66–70.
- Lahdensivu, J., Köliö, A. ja Husaini, D. 2018. Alkali-silica reaction in Southern-Finland's bridges. *Case Studies in Construction Materials*, 8, 469–475.
- Leemann, A., ja Lothenbach, B. 2008. The Na₂O-equivalent of cement: a universal parameter to assess the potential alkali-aggregate reactivity of concrete. *Julkaisussa: 13th International Conference on Alkali-Aggregate Reactions in Concrete*, Trondheim, Norway, 909–919.
- Lindgård, J., Nixon, P. J., Borchers, I., Schouenborg, B., Wigum, B. J., Haugen, M., ja Åkesson, U. 2010. The EU “PARTNER” Project—European standard tests to prevent alkali reactions in aggregates: final results and recommendations. *Cement and concrete research*, 40, 611–635.
- Lindgård, J., Grelk, B., Wigum, B., Trägårdh, J., Appelqvist, K., Holt, E., Ferreira, M. ja Leivo, M. 2018. Nordic Europe. Teoksessa: Sims, I. ja Pole, A. (toim.) *Alkali-aggregate reaction in concrete - A world review*. CRC Press, Yhdysvallat.
- LKAB Minerals N.d. Sivulla vierailtu 21.1.2020.
<https://www.lkabminerals.com/en/industry-uses/building-construction/heavy-weight-concrete/>
- Lüttge A. ja Arvidson R. S. 2008. The Mineral-Water Interface. Teoksessa: Brantley, S.L., Kubicki, J.D. ja White, A.F. (toim.) *Kinetics of Water-Rock Interaction*. Springer Science + Business, New York. 73–102.
- Mamlouk, M. S. ja Zaniewski, J. P. 2011. *Materials for civil and construction engineers*. Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall, 582 s.

- Mehta, P. K. 2009. Global concrete industry sustainability. American Concrete Institute. Concrete international, Farnington Hill, Yhdysvallat, 31, 45–48.
- Merikallio, T. 2009. Betonilattian" riittävän" kuivumisen määrittäminen uudisrakentamisessa. Väitöskirja julkaisussa: TKK Rakenne- ja rakennustuotantotekniikan laitoksen väitöskirjoja, 4. 136 s.
- Merriam-Webster, Inc. N.d. Sivulla vierailtu 2.3.2020. <https://www.merriam-webster.com/dictionary/pessimism>
- Morey, G. W., Fournier, R. O. ja Rowe, J. J. 1962. The solubility of quartz in water in the temperature interval from 25 to 300 C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 26, 1029–1043.
- Nilsson, L. O. ja Peterson, O. 1983. Alkali-silica reactions in Scania, Sweden: a moisture problem causing pop-outs in concrete floors. Raportti TVBM, 3014, 106 s.
- Ólafsson, H. 1992. Alkali-silica reaction – Icelandic experience. The alkali-silica reaction in concrete. CRC Press, 224–238.
- Parks, G. A. 1984. Surface and interfacial free energies of quartz. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 89, 3997–4008.
- Ponce, J. M. ja Batic, O. R. 2006. Different manifestations of the alkali-silica reaction in concrete according to the reaction kinetics of the reactive aggregate. *Cement and Concrete Research*, 36, 1148–1156.
- Poole, A. B. 1992. Introduction to alkali-aggregate reaction in concrete. Teoksessa: Swamy, R. N. (toim.) The alkali-silica reaction in concrete. Blackie and Son Ltd, Glasgow/London, 17–45.
- Pyy, H. 2018. Alkalikiviainesreaktio – miten tähän on tultu ja miten tästä eteenpäin. Espoo, Betoni-lehti, 4, 90–95.
- Pyy, H., Holt, E., ja Ferreira, M. 2012a. Esitutkimus alkalikiviainesreaktiosta ja sen esiintymisestä Suomessa. Espoo, Technical Research Centre. Asiakasraportti VTT-CR-00554-12/FI, 27 s.
- Pyy, H., Ferreira, M., ja Holt, E. 2012b. Assessing the extent of AAR in Finland. In 14th International Conference on Alkali-Aggregate Reaction, Austin, USA, 5s.
- Rajabipour, F., Giannini, E., Dunant, C., Ideker, J. H., ja Thomas, M. D. 2015. Alkali-silica reaction: current understanding of the reaction mechanisms and the knowledge gaps. *Cement and Concrete Research*, 76, 130–146.
- Ruosteenoja, K., Jylhä, K., ja Kämäräinen, M. 2016. Climate projections for Finland under the RCP forcing scenarios. *Geophysica*, 51, 17–51
- Salonen, V., Eronen, M. ja Saarnisto, M. 2006. Käytännön maaperägeologia. Kirja-Aurora, Turku. 237 s.
- Saouma, V. E., ja Hariri-Ardebili, M. A. 2014. A proposed aging management program for alkali silica reactions in a nuclear power plant. *Nuclear Engineering and Design*, 277, 248–264.
- Semtu Oy, N.d. Sementit ja seosaineet. Sivulla vierailtu 10.1.2020 <https://www.semtu.fi/fi/tuotteet/sementit-ja-seosaineet>
- Shayan, A. ja Quick, G. W. 1994. Alkali-aggregate reaction in concrete railway sleepers from Finland. Julkaisussa: 16th International Conference on Cement Microscopy, Richmond, USA, 69–79.
- Stanton, T. E. 1940. Expansion of Concrete through Reaction between Cement and Aggregates. *Proceeding in American Society of Civil Engineering*, 66, 1781–1811.
- Strunz, H., ja Nickel, E. 2001. Strunz mineralogical tables, Chemical-Structural Mineral Classification System, 9th edition. .
- Suomen Standardisoimisliitto SFS ry, N.d. Sivulla vierailtu 4.5.2020. Saatavilla: <https://www.sfs.fi/>

- Swenson, E. G., & Gillott, J. E. 1964. Alkali-carbonate rock reaction. Highway Research Record, 45, 21–40.
- Takakura, T., Mitsuki, S., Takiguchi, K., Nishiguchi, I., Ishikawa, T., Matsumoto, N. ja Masuda, Y. 2005. Investigation on the expansion value of turbine generator foundation affected by alkali-silica reaction. Julkaisussa: 18th International Conference on Structural Mechanics in Reactor Technology, Peking, Kiina., 2061–2068.
- Taylor, H. F. W., Famy, C. ja Scrivener, K. L. 2001. Delayed ettringite formation. Cement and concrete research, 31, 683–693.
- Turvallisuus- ja kemikaalivirasto, Tukes. N.d. Sementin kromi IV- pitoisuuden rajoittaminen. Sivulla vierailtu 2.2.2020. <https://tukes.fi/tietoa-tukesista/materiaalit/kemikaalit/sementin-kromi-vi-pitoisuuden-rajoittaminen>
- United States Nuclear Regulatory Commission (NRC), 2018. Seabrook Station, Unit no.1 – Follow-up of alkali silica reaction open item license renewal inspection report 05000443/2018011, 14 s.
- Vayghan, A. G., Rajabipour, F., ja Rosenberger, J. L. 2016. Composition–rheology relationships in alkali–silica reaction gels and the impact on the gel's deleterious behavior. Cement and Concrete Research, 83, 45–56.
- Virola, H., ja Raivio, P. 2000. Portlandsementin hydrataatio. Espoo, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Tiedotteita, 61 s.
- Väänänen, K. 2012. Betonikiviaineksen tuotanto Suomessa. Opinnäytetyö, Oulun seudun ammattikorkeakoulu, Rakennustekniikan koulutusohjelma, 46 s.
- Wigum, B., Pedersen, L. Ja Kingard, J. 2006. State-of-the-art report: Key parameters influencing the alkali aggregate reaction. Tutkimusraportti 2.1 EU PARTNER Project. SINTEF Building and Infrastructure, Norja, 134s.
- Winter, J. D. 2014. Principles of igneous and metamorphic petrology. Pearson Education, Harlow. 738 s.
- Wolthers, M. 2015. How minerals dissolve: Local surface processes drive calcite dissolution. Science, 349, 1288.
- Ympäristöministeriö, 2000. Ympäristöministeriön asetus betonirakenteista. Betonirakenteet, ohjeet 2001. Suomen rakentamismääräyskokoelma, Asunto- ja rakennusosasto. Sivulla vierailtu 3.2.2020. <https://www.ym.fi/download/noname/%7BB2109D43-D7FA-4285-A143-70BD46AF1AE5%7D/101084>
- Ympäristöministeriö, 2016. Rakennuksen kosteus- ja sisäilmatekninen kuntotutkimus, ympäristöopas. Toim Miia Pitkäranta. Sivulla vierailtu 3.3.2020. <http://julkaisut.valtioneuvosti.fi/>
- Ympäristöministeriö, 2019. Rakenteiden lujuus ja vakaus, Suomen rakentamismääräyskokoelma, betonirakenteet. Sivulla vierailtu 10.1.2020. <http://julkaisut.valtioneuvosti.fi/>